USO DE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA EN LA EVALUACIÓN DE SUELOS CONTAMINADOS CON HIDROCARBUROS. UN CASO DE ESTUDIO EN LA PROVINCIA DE LA PAMPA.

ORDOÑEZ Camilo

TESINA PRESENTADA PARA OBTENER
EL GRADO ACADÉMICO DE LICENCIATURA EN GEOLOGÍA

AÑO: 2020

SANTA ROSA LA PAMPA ARGENTINA

DEDICATORIA

A mis padres Luis Alberto Ordoñez y Ana María Moro por su amor, confianza y apoyo incondicional durante toda mi vida pero especialmente en mis años de Universidad. Gracias por regalarme alas, después de darme raíces.

A mis hermanos Mateo, Milagros y Rosario por compartir conmigo cada paso y celebrar cada uno de mis logros.

A mis abuelos, y a la memoria de mi querida abuela Edith Mauro, te extraño todos los días.

Gracias por formar parte de mi vida y ayudarme a recorrer este camino, comparto esto con cada uno de ustedes.

AGRADECIMIENTOS

A la doctora Andrea Bartel, por permitirme realizar este trabajo bajo su tutela y supervisión profesional constante y por toda la ayuda brindada durante mis años de formación académica.

A la licenciada Florencia Cora Jofre, por su gran apoyo, enseñanza y supervisión científica brindados en las tareas de laboratorio para la realización del presente trabajo de investigación.

A los licenciados Miguel Fantini y Lucas Andiarena por su colaboración desinteresada durante los días de campaña.

A la Universidad Nacional de La Pampa, por poner a disposición los laboratorios de Espectrometrías Atómicas del Departamento de Química (FCEyN) y de Suelos de la Facultad de Agronomía, como así también todo su personal.

A mi familia, por la paciencia, dedicación, apoyo, confianza y compañía incondicionales aportados durante todo el camino recorrido. Hoy no estaría acá de no ser por ustedes.

A todos, muchas gracias.

PRÓLOGO

Esta Tesina es presentada como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Licenciatura en Geología de la Universidad Nacional de La Pampa y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad ni en otra Institución Académica. Se llevó a cabo en el área de explotación hidrocarburífica "Medanito" cercanos a la localidad de 25 de Mayo, en el Departamento Puelén, provincia de La Pampa, en el laboratorio de Espectrometrías Atómicas del Departamento de Química, de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, y en el laboratorio de suelos de la Facultad de Agronomía, durante el período comprendido entre el 20 de Mayo del año 2019 y el 21 de Diciembre del año 2020, bajo la dirección de Bartel Andrea y la codirección de Cora Jofre Florencia.

21/12/2020

Firma

Aclaración: Camilo Ordoñez

D.N.I: 35.354.059

RESUMEN

Para analizar la contaminación del suelo con petróleo se determina la concentración de HTP (hidrocarburos totales de petróleo) a través de métodos convencionales de laboratorio que: implican su extracción con disolventes orgánicos, consumen mucho tiempo, y además son costosos. Ante la necesidad de contar con métodos alternativos rápidos y confiables, se planteó como objetivo evaluar la espectroscopía infrarroja (IR) en la detección de HTP en suelo. El estudio se llevó a cabo en el área de explotación petrolera "Medanito", ubicada a unos 25 km al suroeste de Colonia 25 de mayo, La Pampa, Argentina. Se recolectaron muestras superficiales de un antiguo derrame de hidrocarburos (SC) y del suelo aledaño sin contaminación (SN). Además se analizaron dos perfiles representativos en cada sitio. Se determinó HTP mediante el método gravimétrico estándar y se escanearon las muestras con un espectrofotómetro en ambos sitios. La lectura de los espectros en un rango de 950 a 1650 nm, permitió diferenciar SC de SN. El modelo de predicción generado demostró una mayor precisión cuando la concentración de HTP fue superior a 1,2 %, con un error menor al 15 %. Estos resultados preliminares demuestran el potencial que tiene la técnica NIR en la detección y cuantificación de HTP en suelos. Complementariamente se evaluó el efecto de la contaminación sobre propiedades del suelo. Se comprobó que la contaminación, evaluada a largo plazo, produjo en los primeros 15 cm del suelo aumento de la MO (25 veces > en SC) y disminución del pH (7.6 % < SC).

ABSTRACT

To analyze the petroleum´s contamination in soil, the concentration of TPH (total petroleum hydrocarbons) is determined through conventional laboratory methods that: implies its extraction with organic solvent, it consumes much time, and are also expensive. Faced with the need for fast and reliable alternative methods, the objective was to evaluate infrared spectroscopy (IR) in the detection of TPH in soil. The study was carried out in the "Medanito" oil exploitation area, located about 25 km southwest of Colonia 25 de Mayo, La Pampa, Argentina. Surface samples were collected from an old hydrocarbons spill (SC) and from the surrounding soil without contamination (SN). In addition, two representative profiles were analyzed at each site. TPH was determined by standard gravimetric method and samples were scanned with a spectrometer at both sites. Reading the spectra in a range

from 950 to 1650 nm, final differentiate SC from SN. The prediction model generated showed greater precision when the TPH concentration was greater than 1.2%, with an error of less than 15%. These preliminary results show the potential of the NIR technique in the detection and quantification of HTP. In addition, the effect of contamination on soil properties was evaluated. It was found that the contamination, appeared in the long term, produced an increase in MO (25 times> in SC) and a decrease in pH (7.6% <SC) in the first 15 cm of the soil.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN 1

1.1) Espectroscopía infrarroja, aspectos técnicos/teóricos 5

1.2) Planteo del problema 9

1.3) Objetivos: 10

1.4) Hipótesis 11

2. MATERIALES Y MÉTODOS 11

2.1) Ubicación del área de estudio. Localización de los sitios de muestreo 11

2.2) Caracterización general de la región 13

2.3) Caracterización de la zona específica de estudio 15

2.4) Metodología 19

2.4.1) Determinaciones analíticas 21

2.4.2) Cuantificación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP) 22

2.4.2.1) Método EPA 9071B. Detalle del procedimiento 22

3. RESULTADOS Y DISCUSION 30

3.1) Descripción de los suelos en los sitios SN y SC 30

3.1.1) Suelo Natural (SN) 32

3.1.2) Suelo contaminado (SC) 37

3.2) Efecto de la contaminación con HTP sobre propiedades fisicoquímicas del suelo 42

3.2.1) Cuantificación de la contaminación con hidrocarburos. Método EPA 9071B 42

3.2.2) Efectos de la contaminación con HTP sobre la MO del suelo. 46

3.2.3) Efectos de la contaminación con HTP sobre el pH del suelo. 48

3.2.4) Efectos de la contaminación con HTP sobre la CIC del suelo. 52

3.2.5) Efectos de la contaminación con HTP sobre la textura del suelo. 55

3.2.6) Efectos de la contaminación con HTP sobre la humedad del suelo. 57

3.2.7) Efectos de la contaminación con HTP sobre la CE del suelo. 58

3.2.8) Discusión general 60

3.3) Espectroscopía infrarroja cercana (NIR) 61

3.3.1) Evaluación espectral y análisis exploratorio 61

3.3.2) Clasificación de las muestras de suelos 63

3.3.3) Predicción del contenido de HTP por NIRS 64

3.3.4) Discusión general 65

4. CONCLUSIONES *66*
5. ACLARACIÓN FINAL *68*
6. BIBLIOGRAFÍA *69*

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación puede ser definida como la liberación, en un ambiente compartido y en contra de intereses comunes, de sustancias ofensivas como subproductos o desechos. Alternativamente, un contaminante puede definirse como algo en el lugar equivocado o bien en el sitio adecuado pero en el momento inapropiado (López Falcón. 2002). La contaminación se considera primaria cuando tiene un efecto directo en el ambiente, o secundaria como producto de procesos fotoquímicos o de la interacción con la humedad que sufren algunos contaminantes una vez liberados. La contaminación puede ser acumulativa e insidiosa o inmediatamente evidente y de corta o larga duración. Es importante considerar que los problemas derivados de la contaminación pueden solamente llegar a manifestarse cuando valores umbral o límite son alcanzados. Las fuentes de contaminación pueden ser puntuales, como descargas de aguas servidas de una tubería, o una explosión que ocurra en una fábrica de productos químicos, o no puntuales como la contaminación que sufre un transporte con el escurrimiento o drenaje superficial de tierras agrícolas y/o de áreas urbanas. La contaminación puede tener lugar en el agua, el suelo o la atmósfera y usualmente ocurren intercambios entre estos sistemas por lo cual se dificulta tratarlos por separado; sin embargo, en el presente trabajo, el énfasis es puesto en el sistema suelo. Son muy diversas las fuentes de la contaminación que alcanzan al suelo; muchos de los contaminantes llegan por aportes directos. Las principales fuentes de contaminación, o las más comunes, tienen su origen básicamente en tres tipos de actividades: agrícola, urbana e industrial (López Falcón. 2002).

La industria petrolera en particular, genera desechos en las operaciones de exploración y producción de hidrocarburos (HC), que deben ser evaluados, manejados y dispuestos de acuerdo con normativas ambientales vigentes. Estos desechos, cuyos volúmenes pueden ser considerables, provienen primordialmente de los lodos de perforación, de los cortes del subsuelo llamados ripios de perforación, y de las aguas de producción. Los fluidos o lodos de perforación, utilizados en las labores de perforación de pozos petroleros, son mezclas de componentes o aditivos de naturaleza química diversa (Chitty. 1997). Esta diversidad química trae como consecuencia la presencia tanto de aditivos inocuos al medio ambiente, como de aditivos altamente tóxicos. Chitty (op. cit.) destaca la incorporación de metales pesados (mercurio, arsénico, cadmio, plomo) provenientes de los materiales que densifican el lodo (sulfato de bario o barita), de los materiales que incrementan la viscosidad: como la

bentonita, y de las formaciones intervenidas por la perforación. También la presencia de sales en altas concentraciones, medios alcalinos, carbones naturales y modificados, entre otros, han llevado a considerar a estos desechos, desde el punto de vista ambiental, como desechos peligrosos. Además de la potencial contaminación que representan los desechos de la industria petrolera, también se debe considerar la contaminación que ocurre, mayormente de manera accidental, por derrames de petróleo. Estos pueden tener lugar por el estallido de pozos (cuyos efectos son comúnmente muy localizados), o por escapes o filtraciones de los oleoductos. Si bien los mayores accidentes han ocurrido en el mar, donde los derrames de petróleo han ocasionado daños severos (López Falcón. 2002), la producción del petróleo y gas requiere múltiples actividades en el yacimiento que provocan importantes alteraciones de la superficie, generación de ruido y emisiones atmosféricas.

La contaminación del suelo con HC debido a accidentes o fugas ha sido, lamentablemente, un fenómeno mucho más generalizado de lo que se cree, con riesgos potenciales para la salud y tiene además un pronunciado efecto sobre las propiedades microbiológicas, físicas y químicas del suelo (Altinpinar *et al.* 2013).

El crecimiento de la vegetación sobre áreas contaminadas puede ser impedido o retardado, dependiendo de los cambios que ocurren en las propiedades del suelo. La presencia de petróleo en el suelo crea condiciones favorables para la proliferación de bacterias anaeróbicas, generando condiciones de reducción, lo que se traduce en una falta de oxígeno en los poros del suelo (López Falcón. 2002).

La exposición prolongada del suelo a derrames de petróleo, propicia entonces la alteración de los constituyentes del suelo, ya que el petróleo posee en su composición compuestos azufrados, orgánicos y metales pesados, afectando así sus parámetros fisicoquímicos y biológicos, además de una posible acumulación de metales (López Falcón. 2002).

No obstante, dado el aumento en la concientización respecto al cuidado del ambiente, en los últimos años se han puesto en marcha mejores controles sobre la actividad de las empresas por parte de los Estados y las mismas trabajan con protocolos muy estrictos, que evitan o minimizan este tipo de contingencias. Así mismo, han quedado pasivos ambientales antiguos que aún no se han removido.

Las jurisdicciones gubernamentales establecen estándares de calidad para HC en suelo, por encima de los cuales se requiere investigación adicional, evaluación de riesgos o remediación.

En la provincia de La Pampa el decreto 298/06 aprueba la reglamentación de la ley ambiental provincial N° 1914, que establece los valores límites de concentración de HC en

suelos. Dicha ley en su artículo primero define "*Residuo Petrolero como todo material o suelo afectado por HC como resultado de tareas de exploración, perforación, producción, mantenimiento y limpieza y/o derrames de HC en suelo y/o agua, con un contenido de HC totales de petróleo mayor a 2% p/p sobre masa seca o su equivalente 20.000 mg/Kg, resultante de los procesos, operaciones o actividades desarrolladas dentro de las tareas de exploración, explotación, transporte y almacenaje de HC del Yacimiento, generado, en forma habitual o eventual, no programada o accidental, cuyo destino natural debería ser su eliminación. Se considera también residuo petrolero a toda indumentaria de trabajo (guantes, botines, mamelucos, etc.) y trapos que contienen HC"*.

Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) están constituidos por una mezcla compleja de HC aromáticos y alifáticos, derivados del petróleo crudo. Los componentes menos volátiles de los HTP pueden convertirse en contaminantes ambientales en el caso de fugas lentas de los tanques de almacenamiento o como resultado de una fuga rápida debido a un accidente. Una vez que el HC se descarga al ambiente, sufre procesos físicos, químicos y biológicos; que alteran su composición, toxicidad, disponibilidad y distribución, pudiendo generar productos recalcitrantes y asfalténicos, de mayor hidrofobicidad. Estos HC meteorizados son una mezcla altamente compleja que puede permanecer en la matriz del suelo por extensos períodos de tiempo, dadas sus propiedades fisicoquímicas de baja solubilidad y alta hidrofobicidad, resultando tóxicos para la flora, la fauna y los seres humanos (Coulon *et al*. 2010; Douglas *et al.* 2018a).

Los cambios que los suelos contaminados con HC pueden sufrir en sus propiedades físicas, químicas y biológicas han sido plasmados en publicaciones científicas, entre las cuales podemos citar a Martínez y López (2001) quienes estudiaron el efecto del agregado de derivados del petróleo, gasolina, diésel y combustóleo, sobre propiedades físico químicas de un suelo arcilloso, y hallaron efectos importantes sobre las propiedades textura, materia orgánica, densidad real y porosidad del suelo, las cuales varían en función del tipo y concentración del contaminante. Otros parámetros, como pH, conductividad eléctrica (CE) y densidad aparente, en cambio, no variaron significativamente. Zamora *et al*. (2012), sobre un suelo franco arenoso, de baja fertilidad y ligeramente ácido, encontraron que la contaminación con HC ocasionó un aumento de la saturación con aluminio, disminución del pH, CE y capacidad de intercambio catiónico (CIC). Los diferentes componentes del suelo crean interacciones únicas con los HC, evitando que se extraigan por completo. La fuerza de la sorción de HC en el suelo se ve afectada por la naturaleza del HC, el contenido de materia orgánica y los minerales del suelo (Sadler y Connell, 2003).

Dado que existen muchos compuestos químicos en el petróleo crudo es comúnmente aceptada su cuantificación como HTP.

Esencialmente, entonces, para analizar la contaminación del suelo con petróleo se determina la concentración de HTP a través de métodos convencionales de laboratorio que implican su extracción con disolventes orgánicos (por ejemplo, método EPA 9071B). Estos métodos de laboratorio no sólo consumen mucho tiempo, sino que también son costosos. En la actualidad, no se dispone de ninguna técnica para la identificación rápida en laboratorio o en el sitio de determinación cuantitativa del contaminante, aunque existe mayor investigación para desarrollar métodos más simples, rápidos y de bajo costo relativo que permiten la medición de HTP en suelos contaminados y complementan los métodos convencionales. Entre estos métodos innovadores se encuentran las técnicas basadas en la espectroscopía vibracional, que incluyen la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier, la espectroscopía visible y la de infrarrojo cercano (Altinpinar *et al*. 2013).

En particular, la exploración de muestras mediante espectroscopia infrarroja resulta muy rápida, no requiere productos químicos, es no destructiva y facilita la posibilidad de inferir varias propiedades de suelo al mismo tiempo.

La espectroscopía de infrarrojo cercano permite desarrollar nuevas metodologías que simplifican enormemente los protocolos de análisis, obteniendo resultados exactos, precisos y comparables con los conseguidos por métodos habituales (Wilson Rodríguez *et al.* 2016). Por sus características, esta técnica permite analizar todo tipo de muestras con un mínimo o nulo pretratamiento, agilizando considerablemente el tiempo de análisis, y volviendo al método más robusto al reducir el número de etapas previas a la medida analítica.

Wilson Rodríguez *et al*. (2016), realizaron una recopilación bibliográfica de las aplicaciones que presentan las técnicas espectroscópicas en la determinación de diversas propiedades del suelo y concluyeron que la espectroscopía infrarroja es la técnica más pertinente para incorporar especialmente en los análisis de fertilidad de suelos considerando su versatilidad, bajo costo y reproducibilidad. Asociando los datos de espectroscopia infrarroja con el uso de análisis quimiométrico se pueden lograr estimaciones de parámetros edáficos con alto grado de certeza, con lo cual se genera una nueva estrategia de trabajo en laboratorio ambientalmente más amigable. Los autores muestran que el infrarrojo cercano y visible (VIS-NIR, 0,35-2,5 μm), y el infrarrojo medio (MIR, 2,5- 25 μm), son útiles para predecir propiedades del suelo como: color, composición mineral, contenido de materia orgánica (MO), contenido de agua

(hidratación, higroscopicidad y poros libres de agua), forma y cantidad de hierro, carbonatos, sales solubles, distribución de agregados y de tamaño de partícula. De esta recopilación, surge también que la espectroscopía VIS-NIR se ha usado en estudios de remediación de suelos y en el estudio de drenaje ácido de minería. Este último es un subproducto de la oxidación de disulfuro de pirita, mediante el estudio del contenido de azufre, y en la determinación de hidrocarburos del petróleo, como contaminantes del suelo. Wartini *et al.* (2017) consideraron la evaluación rápida de suelos contaminados con petróleo utilizando espectroscopía infrarroja y proponen esta técnica como alternativa al análisis convencional para detectar la contaminación del suelo. Según su estudio, en aquellos suelos enriquecidos con productos derivados del petróleo varios factores pueden afectar la absorbancia infrarroja. Estos incluyen la textura del suelo, el contenido de materia orgánica y los tipos y concentraciones de contaminantes. A pesar de estos factores, las regiones infrarrojas que se ven afectadas por la contaminación por HC se pueden encontrar fácilmente: 2810 - 2990 cm^{-1} en el rango MIR, y 2300–2340 nm en el rango NIR.

Se ha hecho notorio su uso para cuantificar e identificar rápidamente propiedades del suelo en el laboratorio y en el sitio (in situ) e incluso, para definir niveles y distribución de HC (Douglas *et al.* 2018b). Por ello podría ser entonces una alternativa viable en la detección de HTP del suelo proporcionando mediciones de manera eficaz y provechosa.

1.1) Espectroscopía infrarroja, aspectos técnicos/teóricos

Martínez (2013) menciona en su trabajo de tesis que fue W. Kaye en el año 1954, quien desarrolló las primeras aplicaciones de esta región del espectro electromagnético; ya que asignó bandas espectrales de los correspondientes grupos funcionales en la región comprendida entre 700 y 3.500 nm, mostrando así la posible aplicación analítica de la técnica en la determinación de agua y alcoholes, así como en el análisis de aminas e HC.

La espectroscopía infrarroja cercana (NIR, por su sigla en inglés) es un método espectrofotométrico que se basa en las interacciones de la radiación de infrarrojo cercano con la muestra, específicamente en la absorción de radiación electromagnética de longitudes de onda en el rango de 750-2500 nm como muestra la Figura 1.

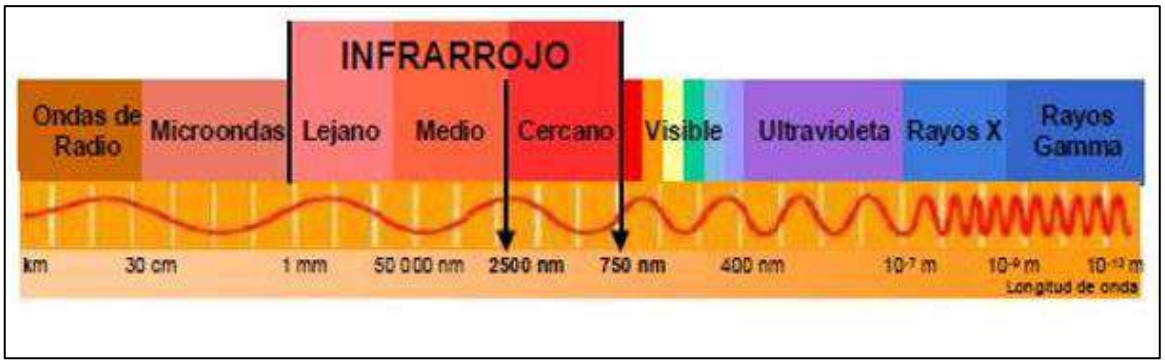

Figura 1. Representación de la longitud de onda del infrarrojo cercano.

Como consecuencia de esa interacción se producen cambios en el estado vibracional de las moléculas. El espectro vibracional de una molécula se considera una propiedad física única y por tanto, característica de esa molécula. Así, en función de los enlaces presentes (fundamentalmente del tipo –CH, -NH, -OH y –CO), la absorción de radiación será variable para cada frecuencia del espectro infrarrojo.

La absorción de radiación infrarroja depende del cambio neto en el momento dipolar de la molécula como consecuencia de su movimiento vibracional. Cuando las vibraciones son acompañadas por un cambio en el momento dipolar y cuando la frecuencia de las vibraciones iguala la frecuencia de radiación infrarroja sucede una transferencia de energía neta desde la fuente de radiación a la molécula, que resulta en un cambio en la amplitud de la vibración molecular. De esta forma, la vibración absorbe la radiación infrarroja y la molécula es excitada a niveles energéticos superiores.

La forma de cuantificar la absorción de energía en la región NIR mediante los mecanismos descritos anteriormente es a través de la medida de la energía reflejada o transmitida. La energía reflejada se expresa en unidades de absorbancia (A), definidas estas como A= log (1/R), donde R son los valores de reflectancia o cociente entre la radiación reflejada por la muestra y la radiación incidente sobre la muestra.

La interacción de la energía con la materia responde a la ley de Beer-Lambert, que establece que la absorbancia a cualquier longitud de onda es directamente proporcional a la concentración de la muestra (Martínez. 2013).

Según Zamora (2011) cuando una muestra es expuesta a diferentes longitudes de onda, algunos rayos son absorbidos por enlaces químicos específicos, otros enlaces diseminan y reflejan los rayos (reflectancia) y otros pasan a través de la muestra sin ser absorbidos (transmitancia). En la práctica, la muestra a ser analizada es irradiada con rayos NIR de diferentes longitudes de onda como se ilustra en la Figura 2. Para cada longitud de onda, algunos de los rayos serán entonces absorbidos por uniones químicas específicas. Al

mismo tiempo, otros rayos serán diseminados y reflejados por otras uniones químicas. Este proceso es comúnmente descrito como Reflectancia NIR.

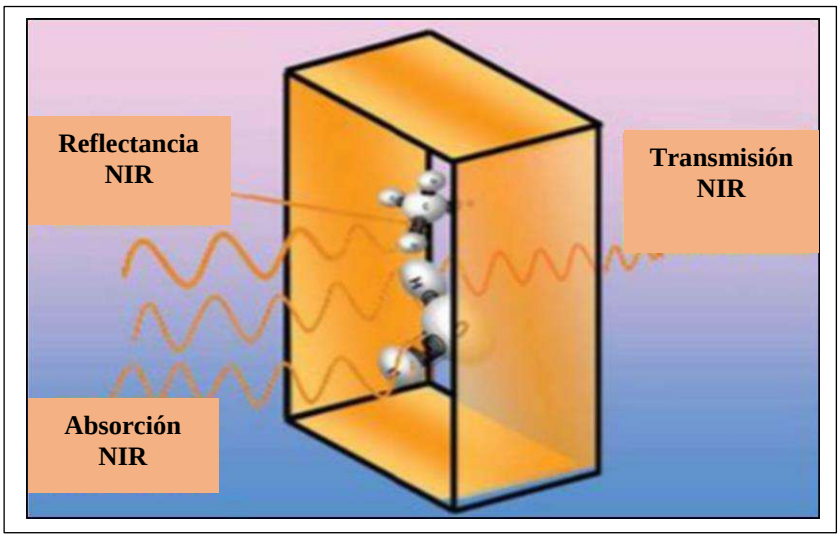

Figura 2. Absorción, reflexión y transmisión de los rayos NIR sobre una muestra.

Los rayos esparcidos, reflejados y/o transmitidos de cada longitud de onda son concentrados dentro de una célula de medición. Un número de reflejos a diferentes longitudes de onda son medidos, y luego convertidos en resultados analíticos por un microprocesador. En términos específicos la Reflectancia NIR, no hace referencia solo a que los rayos simplemente son reflejados por la superficie, sino que los mismos realmente penetran la muestra. Cada vez que una unión química no absorbe una particular longitud de onda, los rayos son diseminados y reflejados en todas las direcciones. Estos haces dispersos pueden entonces ser absorbidos o reflejados por otras uniones químicas, hasta que una porción de los rayos eventualmente salga de la muestra en todas las direcciones (Figura 3).

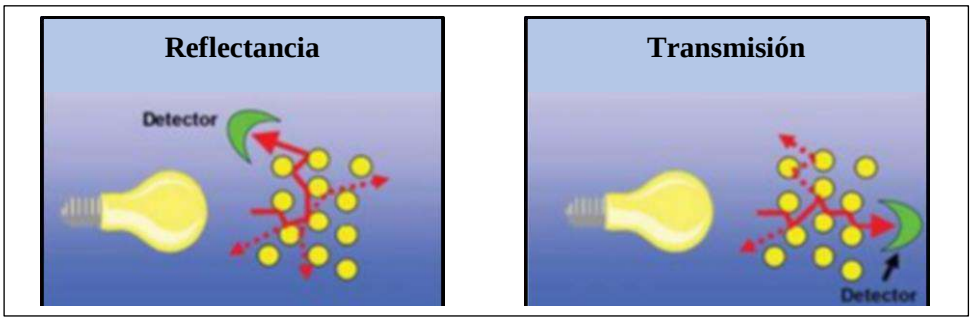

Figura 3. Posición del detector y dispersión de los haces.

Givens *et al.* (1997), establecen que las propiedades físicas de la muestra, tales como la temperatura, la humedad y el tamaño de las partículas, son las responsables de la dispersión de la luz. Por otra parte, la profundidad de penetración del haz de luz en la muestra depende de la potencia de la fuente de luz y no de la posición del detector.

En resumen, el principio del funcionamiento de un espectrómetro NIR es emitir un haz de luz monocromática sobre la muestra, la cual dependiendo de su naturaleza, composición y características de los enlaces presentes en sus moléculas, responderá de manera diferente absorbiendo determinada energía y reflejando otra cierta cantidad de la misma (Salazar Campos. 2015). Luego se cuantifica la energía absorbida, mediante detectores presentes en el equipo, que convierten la energía radiante en una señal eléctrica. Un procesador de señal, amplifica y convierte dicha señal, en una señal transmisible a un ordenador para su almacenamiento o procesado.

La representación de los valores de absorbancia obtenidos a las diferentes longitudes de onda del rango NIR da lugar a una curva denominada espectro NIR.

Dentro de las ventajas que presenta esta técnica, Martínez (2013) menciona que:

- Es una técnica no invasiva y no destructiva de la muestra.
- Las necesidades de preparación de la muestra, previas a la analítica, son nulas o muy pequeñas.
- El mantenimiento del equipo es mínimo, se reduce a la sustitución de la fuente de iluminación una vez finalizada su vida útil.
- Presenta alta velocidad de respuesta: una vez obtenida la ecuación de predicción, se puede llevar a cabo la determinación de todos aquellos parámetros analíticos para los que haya sido calibrado el equipo en aproximadamente 1 minuto.
- Es capaz de producir información analítica sobre constituyentes de declaración obligatoria (p.ej. humedad, proteína, grasa, etc.) y no obligatoria, pero de interés nutricional (p.ej. factores antinutritivos, aminoácidos, valor energético, ingestibilidad, etc.).
- Posee bajo costo por muestra.
- Es no contaminante, ya que no utiliza reactivos químicos ni produce residuo alguno.
- Permite alta repetitividad y reproducibilidad en los análisis, superiores a los obtenidos tradicionalmente.
- Presenta facilidad de uso en rutina.
- Son tecnologías tendientes a la portabilidad, ya que una vez que la calibración se realiza, se puede medir sin problemas a campo siempre y cuando se cuente con la instrumentación adecuada.

A pesar de su rapidez y otras ventajas, la tecnología NIRS presenta una serie de limitaciones:

- Su uso más difundido es, como técnica indirecta (necesidad de calibración).
- Influenciada por factores no químicos (temperatura, humedad, tamaño de partícula, etc.).
- Requiere trabajar con un elevado número de muestras y/o galerías espectrales.
- Necesita de la transferencia de ecuaciones entre equipos.

Precisamente al tratarse de una técnica indirecta el análisis estadístico o calibración, merece un párrafo aparte, ya que su objetivo consiste en la obtención de ecuaciones predictivas que correlacionen la información espectral con los valores analíticos generados por métodos tradicionales de referencia. Es donde la quimiometría adquiere un significado fundamental, ya que es la disciplina química que se enfoca en la aplicación de métodos matemáticos o estadísticos sobre datos químicos.

Lógicamente, para la calibración, es esencial seleccionar una población de muestras que representen la mayor heterogeneidad de las muestras a calibrar.

La fiabilidad del modelo de calibración se evalúa inicialmente mediante un proceso de validación cruzada, en el que se calculan distintas ecuaciones y se procede a seleccionar aquella que mejor predice las muestras, esto es la que tiene un valor más alto del coeficiente de correlación y más bajo del error estándar de validación cruzada (Garbisu *et al*. 2005).

1.2) Planteo del problema

A fines de la década del 60 nuestra provincia pasa a integrar el grupo de provincias productoras de petróleo, a partir del hallazgo de HC en Colonia Chica. Las primeras actividades de explotación se efectuaron en el yacimiento Jagüel de los Machos por YPF y en el yacimiento 25 de Mayo-Medanito SE a cargo de la Compañía Pérez Companc (Rodríguez. 2018). Dentro de éste último, Rodríguez (2018) en su tesina de grado, llevó adelante un exhaustivo relevamiento de pasivos ambientales antiguos y recientes en el yacimiento “El Medanito” y propuso medidas de remediación, que se han llevado adelante en gran parte. Los mayores daños ambientales se asocian a derrames en tanques, rupturas de tuberías y pérdidas en boca de pozo, ya que liberan en un estrecho lapso de tiempo una gran cantidad de hidrocarburos (Rodríguez. 2018).

Sin embargo, no existen en el área estudios que acrediten el efecto provocado en la flora, la fauna o el suelo.

Conocer el grado de afectación que la presencia de HC tiene sobre las propiedades de los suelos de una determinada área, puede ser de gran utilidad a la hora de diseñar tecnologías de restauración (Adams y Morales-García. 2008). Sobre la base de lo anteriormente expuesto y teniendo en cuenta entonces que:

- Se desconoce el impacto que la contaminación con HC ha provocado en las propiedades de los suelos del SW de la provincia de La Pampa.
- En nuestra provincia los HC se determinan por métodos convencionales gravimétricos, costosos, que insumen mucho tiempo, que utilizan químicos que requieren mucho cuidado en su manipulación y no son ambientalmente amigables.
- No existen estudios que prueben la correlatividad con otras metodologías de determinación de HTP en suelos, por lo que se vuelve imperante contar con métodos alternativos, rápidos, poco costosos, amigables con el ambiente y confiables a fin de que investigadores y tomadores de decisiones puedan utilizarlos como apoyo en la evaluación y manejo del suelo en el menor tiempo posible.
- Se cuenta con libre disposición, apoyo y asesoramiento del Departamento de Química de la UNLPam, el cual posee un espectrómetro que opera en el rango del infrarrojo cercano, sumado al interés personal de buscar otro método menos costoso y que no genere reactivos químicos contaminantes, en el marco del estudio de suelos contaminados con HC.

Se propone en el presente trabajo a la espectroscopía NIR como método alternativo rápido, económico y sin la generación de residuos contaminantes para la identificación y cuantificación de HTP en muestras de suelo, y se establecen los siguientes objetivos:

1.3) Objetivos:

- Evaluar la capacidad de la técnica de espectroscopía NIR en la detección de HC en suelos de la zona petrolera de la provincia de La Pampa.
- Comparar la señal espectroscópica de suelos con y sin contaminación por HC.
- Correlacionar la señal espectroscópica de los suelos contaminados con la evaluación cuantitativa de HTP por técnicas convencionales, a fin de desarrollar un modelo de calibración.

- Evaluar el impacto de la contaminación por HC sobre las propiedades físicas del suelo.

1.4) Hipótesis

El planteo de los objetivos se desarrolla bajo las siguientes hipótesis generales:

1. La técnica NIRS permite diferenciar suelos con diferentes concentraciones de HC y por lo tanto puede utilizarse como método alternativo al análisis cuantitativo convencional.
2. La contaminación con HC produce modificaciones en las propiedades fisicoquímicas del suelo tales como: MO, pH, humedad, CE, CIC y textura.

La información actual acerca de la utilización de esta técnica es muy escasa en nuestro país, en suelos y en la provincia de La Pampa particularmente, inexistente en la zona de estudio propuesta, por lo que este trabajo es el primer intento de adoptar la metodología NIR en la determinación de HC en esta zona de la provincia y en el país. De este modo la aplicación de la tecnología y los métodos propuestos en el presente trabajo permiten poner a prueba una herramienta novedosa y económica para la rápida identificación y cuantificación de HC. Se espera que los resultados signifiquen un aporte al conocimiento actual y sirvan de base para el desarrollo de futuras investigaciones, para el cual el aumento de muestras analizadas será necesario a fin de afianzar la metodología y su correlación con métodos analíticos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1) Ubicación del área de estudio. Localización de los sitios de muestreo

Los suelos estudiados se ubican en el área de explotación hidrocarburífica 25 de Mayo-Medanito SE, a unos 25 km al suroeste de Colonia 25 de Mayo, en el Departamento Puelén, provincia de La Pampa (Figura 4).

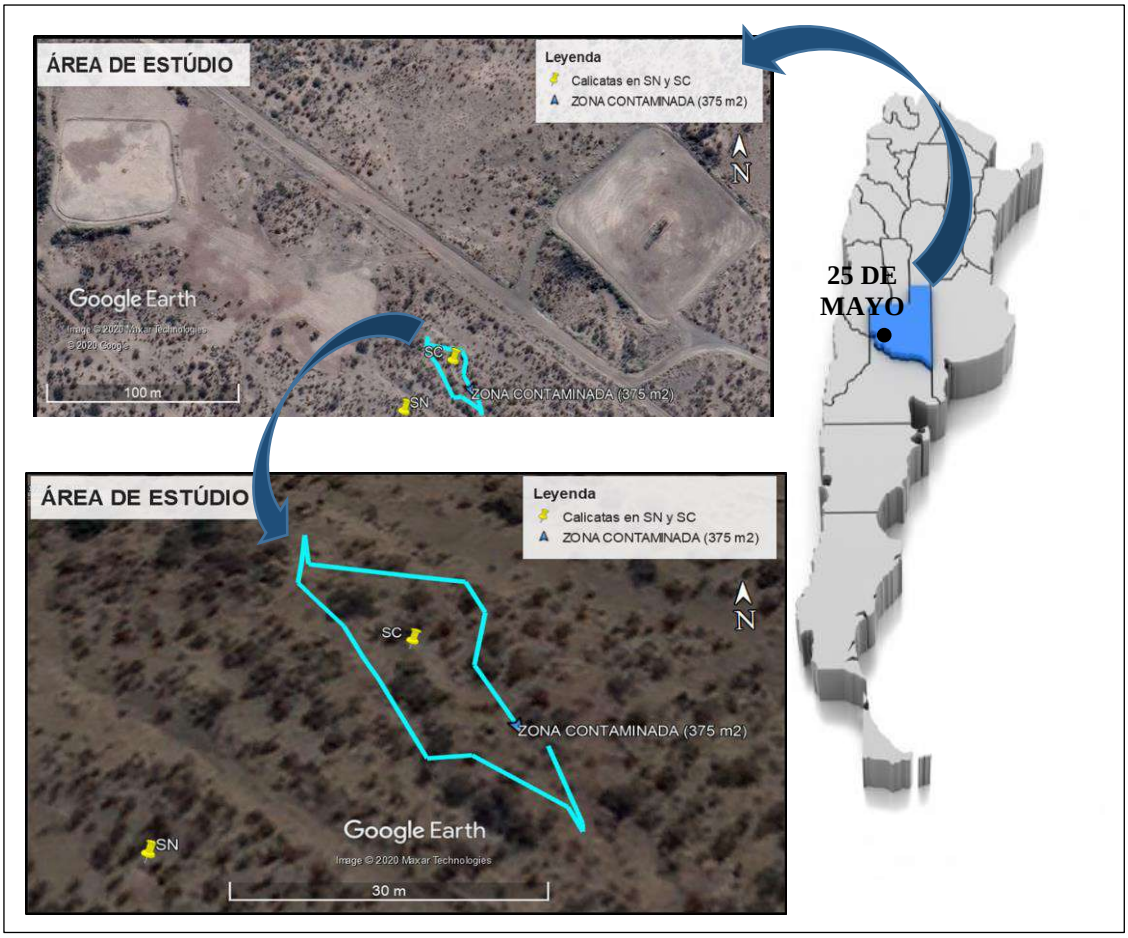

Figura 4. Mapa de ubicación de la zona de estudio.

El área es explotada desde la década de los ´60, por diversas empresas, pero en la actualidad es Petroquímica Comodoro Rivadavia (PCR), que ejecuta esa tarea. Yacimiento "Medanito" se caracteriza por ser la zona que presenta mayor cantidad de pasivos ambientales, ya que los pozos tienen una antigüedad de más de 40 años.

Antiguamente los derrames en boca de pozo, líneas de conducción o instalaciones de almacenamiento normalmente no eran saneados y las empresas procedían a cubrir la locación con material calcáreo y no extraían los suelos afectados; de este modo con el tiempo los mismos pasaron a constituir pasivos ambientales, muchos de ellos de gran extensión (Rodríguez. 2018).

Se puede definir al pasivo ambiental como *"el conjunto de daños ambientales, en términos de contaminación del agua, suelo, aire, deterioro de los recursos y ecosistemas, producidos por una empresa en su funcionamiento normal o por accidentes imprevistos, a lo largo de su historia"* (Falconí. 2004).

El nuevo concepto de pasivo ambiental vincula la perspectiva ambiental con la perspectiva social, los pasivos son impactos ambientales y sociales que permanecen en el tiempo, como impactos no remediados, derivándose en una “deuda ecológica”, por la pérdida en la calidad del ambiente y de vida de las poblaciones. El análisis de pasivos socio ambientales determina la presencia de impactos negativos que no han sido reparados en el tiempo, producto directamente del desarrollo de la actividad económica hidrocarburífera. Los impactos ambientales y sociales se convierten en pasivos en la medida en que no son reparados. El deterioro causado en los ecosistemas, resulta complejo de sanear, debido a sus características físico-químicas, los elevados costos operativos, la falta de identificación de los responsables de su formación y la dificultad para acceder a las nuevas tecnologías (Rodríguez. 2018).

Si bien la Subsecretaría de Ambiente de la provincia de La Pampa ha relevado gran parte del área hidrocarburífica mencionada, y eliminado los residuos petroleros, existen aún escasos remanentes de antiguos derrames de petróleo. Estos remanentes permanecen como “sitios de clausura” y con fines de investigación. Por ello, para el presente estudio uno de ellos constituyó el suelo contaminado representativo. El área de estudio se localizó en los alrededores de batería 3 y batería 4.

2.2) Caracterización general de la región

Según el Inventario Integrado de los Recursos Naturales de la provincia de La Pampa (Cano *et al.* 1980) la zona de estudio se encuentra ubicada en la región fisiográfica Occidental, subregión de las Terrazas y Paleocauces con rodados de vulcanitas (Figura 5). Se caracteriza por tener un clima (régimen hídrico) árido a semiárido. Su paisaje está compuesto por amplias planicies recortadas y controladas por sedimentos superficiales bien consolidados (costras calcáreas, basaltos y rodados). Superficialmente esta región se encuentra cubierta por una delgada capa arenosa que constituye en términos generales el material originario de los suelos; los mismos son muy poco desarrollados y no tienen diferenciación apreciable de horizontes (predominan Entisoles).

La vegetación se compone de arbustales abiertos bajos dominados por *Larrea divaricata* y *Larrea cuneifolia* y matorrales semidesérticos; mientras que en áreas salinas se destacan especies como “palo azul”, “zampa”, “jume” y “vidriera”.

Esta subregión se ubica en el SW de la provincia y se localiza entre los meridianos de 65° a 68° W y entre los paralelos 37° 30’ a 39° S. Incluye los departamentos Puelén, Limay Mahuida, Curacó y Lihuel Calel.

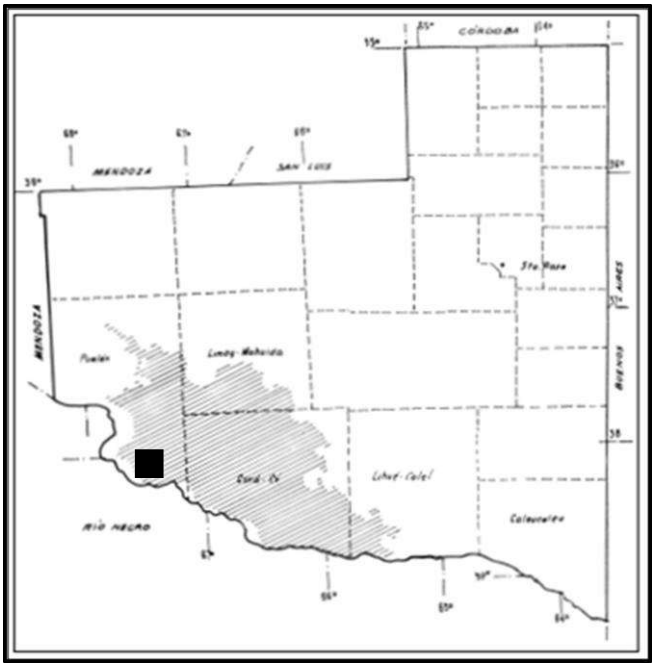

Figura 5. Representación de la subregión de las Terrazas y Paleocauces con rodados de vulcanitas. Imagen recopilada del Inventario Integrado de los Recursos Naturales de la provincia de La Pampa (Cano *et al.* 1980). El recuadro de color negro indica el área de estudio.

Las precipitaciones son escasas concentrándose en un período que va de primavera a otoño. La lluvia media anual oscila entre 200 mm en el W y 300 mm en el E de la subregión.

Se caracteriza por un régimen hídrico y térmico, característico de climas continentales con bajas temperaturas en invierno y altas en verano, siendo por lo tanto elevada la amplitud térmica anual (diferencia entre el mes más caliente y el mes más frío). Las temperaturas extremas (máximas y mínimas absolutas) tienen gran incidencia sobre el crecimiento y desarrollo vegetal.

El período libre de heladas es un factor climático limitante fundamental, oscila entre 140 a 150 días al año y es uno de los más bajos de la provincia. Esta subregión se encuentra bien delimitada y está estrechamente vinculada con la historia del río Colorado, cuyo accionar dejó su impronta en el paisaje mediante geoformas bien características.

Regionalmente constituye una inmensa planicie elaborada y recortada por la acción hídrica. Las geoformas positivas del paisaje son terrazas y mesetas alargadas y en general

tiene una pendiente regional con inclinación en sentido NW-SE. Las geoformas negativas más comunes son paleocauces, cañadones, bajos sin salida y la planicie aluvial actual del río Colorado. Esta región constituye parte de la unidad geomorfológica denominada Paleo abanico del río Colorado (Calmels. 1996).

Los suelos de esta subregión se caracterizan por presentar carbonato de calcio, distribuido en todo el perfil. Forman parte de la unidad cartográfica de los rodados de vulcanita del río Colorado dominada por Torripsamentes típicos y líticos. Todos presentan clastos y rodados de hasta 2 cm de diámetro distribuidos de manera errática. Sus principales limitaciones son: aridez, baja retención de humedad, tosca cercana a la superficie (calcáreo endurecido), y alto peligro de erosión eólica (Cano *et al.* 1980).

El uso del suelo es ganadero extensivo, fundamentalmente bovino y caprino, con grados de pastoreo en general severos. Esta, es una de las principales causas de la degradación del suelo, como en toda la Patagonia en general, a la que se suma otro factor antrópico como es la construcción de caminos y senderos en establecimientos petroleros.

2.3) Caracterización de la zona específica de estudio

Un rasgo distintivo de los suelos naturales del área de estudio es la presencia de cantos rodados en superficie, de tamaño heterogéneo, predominando medianos y pequeños, que conforman lo que se conoce como pavimento de desierto, tal como se ilustra en la Figura 6. Estas áreas están desprovistas de vegetación y alternan con montículos de suelo asociados a la vegetación arbustiva.

Figura 6. Pavimento de desierto, representativo de suelos naturales. Grado de cobertura de rodados estimado 50%.

Según Bouza (1995) “los pavimentos de desierto son rasgos geomorfológicos superficiales comunes en los desiertos cálidos del mundo, aunque también se los encuentran en zonas montañosas, árticas y periglaciales. Se definen como superficies de suelo desnudo, constituidas por intrincados mosaicos de partículas gruesas angulares y redondeadas, las cuales pueden estar asentadas o inmersas en la matriz fina del suelo que subyace (Cooke. 1970). La mayoría de los pavimentos de desierto se desarrollan sobre superficies casi planas o con pendientes muy suaves como abanicos aluviales, bajadas y terrazas fluviales, en cuyos depósitos coexisten granulometrías de distinto tamaño (Cooke y Warren. 1973). En la Patagonia árida y semiárida, la degradación del suelo, está causada principalmente por la acción antrópica, manifestada -en orden de importancia por el sobrepastoreo (extracción de especies palatales y pisoteo), el subpastoreo, los incendios y la extracción de leña (Castro. 1983; Soriano y Movia. 1986). Debido a la eliminación parcial o total de la vegetación y ante el impacto de las precipitaciones sobre el suelo desnudo, se produce la desagregación del mismo y posterior remoción de sedimentos finos por agua y/o viento. Estos factores serían los responsables de la degradación del horizonte edáfico superficial y de la formación de pavimentos y costras superficiales”.

Los suelos contaminados se reconocen muy fácilmente en el campo por la presencia de una costra de hidrocarburos con disposición lineal, simulando literalmente “una cinta asfáltica sin vegetación”, la cual sigue la pendiente del terreno y se acumula preferentemente en las zonas bajas, impermeabilizando e impidiendo el ingreso del agua al suelo, afectando no solamente el paisaje sino la flora y el hábitat de la fauna autóctona, tal como ilustra la Figura 7. Dicha concentración de HC habría sido provocada por derrames a lo largo de antiguas líneas de conducción muy deterioradas o con evidente falta de mantenimiento. Algunos restos se observan hoy en día muy deteriorados, oxidados y corroídos, poniendo en evidencia que el tiempo transcurrido desde el derrame es prolongado (Figura 8). No obstante cabe aclarar y destacar que los escasos pasivos ambientales y restos que aún se evidencian en la región hidrocarburífica, están siendo relevados, saneados y eliminados del sitio, en un arduo trabajo realizado y supervisado permanentemente por la Subsecretaria de Ambiente de la provincia de La Pampa.

Figura 7. Aspecto del área de suelos cubiertos por la costra de HC, que impide el desarrollo de vegetación.

Figura 8. Restos de antigua línea de conducción. Puede observarse aún “el relleno” con HC.

Cómo se mencionó anteriormente esta costra de HC se encuentra sepultada en parte por sedimentos arenosos que han sido redistribuidos por la acción eólica posterior, formando acumulaciones en sectores vegetados, que han actuado como trampas de sedimentos (Figura 7).

El sitio de estudio se ubica prácticamente en el límite de la región de antiguos cursos del río Colorado, a aproximadamente 6 km al este del actual cauce. Los suelos se caracterizan

por presentar una gran variabilidad, la cual puede ser explicada debido a la dinámica del río Colorado dominante en el paisaje de esta región, al depositar y transportar sedimentos de diferentes tamaños, dejando en su impronta geoformas bien características típicas de terrazas y planicies de inundación. En las imágenes satelitales pueden reconocerse claramente, antiguos cauces y meandros abandonados, como así también sistemas de barras (Figura 9).

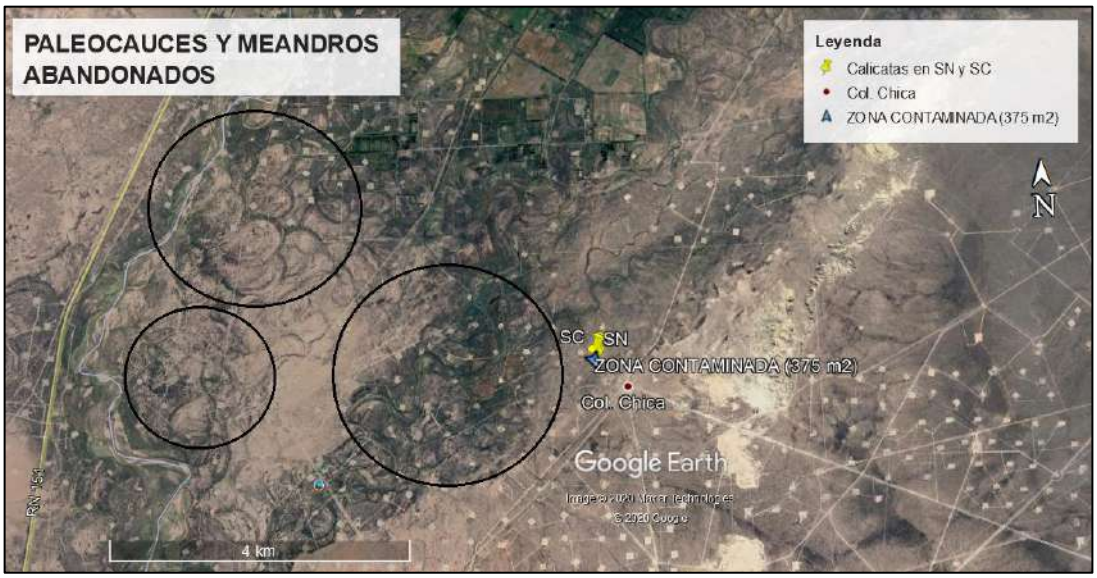

Figura 9. Imagen aérea ilustrando geoformas características como meandros abandonados del río Colorado, indicados dentro de los tres círculos de color negro. Se distingue la localidad de Colonia Chica, ubicada a 25 km hacia el SO de 25 de Mayo, y la gran densidad de puntos blancos que se observan representan pozos petroleros.

Zabala Perouene (2015) en su tesina de grado muestra la evolución de un sector del río, al norte de la zona de estudio del presente trabajo pero en la misma unidad fisiográfica. En un período de menos de 10 años, el autor analiza la evolución de barras y canales asociados a través de imágenes satelitales que evidencian cómo la migración de canales provoca que barras en un principio inestables se vuelven estables y son colonizadas por vegetación para constituir finalmente ambientes edáficos. En estos sectores el río formaría parte de un sistema multicanalizado del tipo entrelazado (Figura 10).

Figura 10. Imágenes satelitales del área cercana a Puerto Soarzo (PS) correspondientes al año 2006 (izquierda y 2015 (derecha). Fuente: Zabala Perouene (2015).

2.4) Metodología

A fin de cumplir con los objetivos propuestos, se realizó el reconocimiento a campo del suelo natural (SN) y del suelo contaminado (SC) a partir de una calicata en cada sitio. Ambas se encuentraban separadas aproximadamente por escasos 30 metros (Figura 11). Para su descripción se siguieron las normas propuestas por el Soil Survey Staff (1993) que incluye además la descripción del paisaje. De cada horizonte o capa descripta se tomó una muestra de aproximadamente 500 g.

Además, se tomaron 33 muestras superficiales (0-15 cm) distribuidas al azar del SC, en un área de aproximadamente 375 m^2, y 10 muestras del SN aledaño.

Figura 11. En trazo celeste se representa el área de toma de muestras superficiales (SC). Los pinches amarrillos corresponden a las calicatas descriptas: suelo natural (SN) y suelo contaminado (SC).

La ubicación de las calicatas y el muestreo se desarrolló luego de un cuidadoso recorrido del área a fin de realizar un reconocimiento previo del terreno e identificar antiguos derrames de HC. Para este recorrido se contó con la colaboración desinteresada del Lic. Miguel Fantini, de la Subsecretaría de Ambiente de La Pampa. Las áreas de contaminación o derrame de petróleo se identificaron por evidencia visible, ya que se manifiesta una costra superficial de HC, en muchos casos de gran dureza, difícil de atravesar con una pala. En algunos sectores, no obstante la costra se manifiesta menos consistente, con aspecto meteorizado, más deleznable. El reconocimiento a campo permitió observar también que en algunos sectores, esta costra ha sido sepultada por sedimentos arenosos que constituyen acumulaciones en general de poca altura (Figura 12) asociadas a procesos de erosión eólica posteriores a los derrames.

Figura 12. Costa de hidrocarburos cubierta en partes por sedimentos arenosos y vegetación.

Las muestras de suelo recolectadas se rotularon, se conservaron en bolsas herméticas de polietileno para evitar la volatilización de hidrocarburos y preservar el estado de humedad de campo y se almacenaron a 4° C. Posteriormente se analizaron en los laboratorios de Espectrometrías Atómicas del Departamento de Química (FCEyN) y de Suelos de la Facultad de Agronomía, de la UNLPam.

2.4.1) Determinaciones analíticas

2.4.1.1) Propiedades físico-químicas del suelo

Una parte de la muestra se utilizó para determinar el contenido de humedad, mediante método gravimétrico por secado en estufa a 105 ± 5 °C durante 24 h, el resto se secó al aire. El suelo seco se tamizó por malla de apertura de 2 mm, se analizó discriminadamente tanto las muestras superficiales (0-15 cm) como las representativas de cada uno de los horizontes/capas de las calicatas realizadas sobre SN y SC. A las muestras superficiales correspondientes al SN y SC se les determinaron las siguientes propiedades físicas y químicas: pH en pasta (método potenciómetrico), CE (conductímetro) y concentración de HTP tanto por el método EPA 9071B como también utilizando espectroscopía infrarroja cercana (NIR). A, cada una de las muestras correspondientes a los horizontes/capas de amabas calicatas (SN y SC) se les determinó: concentración de HTP (método EPA 9071B),

MO (Walkley-Black), textura (pipeta de Robinson) y CIC (extracción con acetato de amonio a pH 7) (Schlichting *et al.* 1995).

2.4.2) Cuantificación de hidrocarburos totales de petróleo (HTP)

Los HC de las muestras tanto superficiales como de ambas calicatas se obtuvieron utilizando el Método EPA 9071B, de extracción por Soxhlet. En dicha extracción, los HTP se obtuvieron a una velocidad de 20 ciclos h^{-1} durante 4 horas utilizando n-hexano como solvente de extracción. Para la determinación gravimétrica el disolvente se recuperó por rotoevaporación. El residuo se enfrió en un desecador alrededor de 30 minutos (a peso constante) y se pesó. Simultáneamente las muestras superficiales también fueron procesadas y analizadas mediante la aplicación de espectroscopía NIRS, con el objetivo de una posterior comparación y correlación entre los resultados de ambos métodos (EPA 9071B y NIRS).

2.4.2.1) Método EPA 9071B. Detalle del procedimiento

Se colocaron 20 gramos de muestra en cartuchos de papel de filtro que son ubicados en la cámara del extractor Soxhlet. En el balón se colocó n-hexano (disolvente) tal como se muestra en la Figura 13.

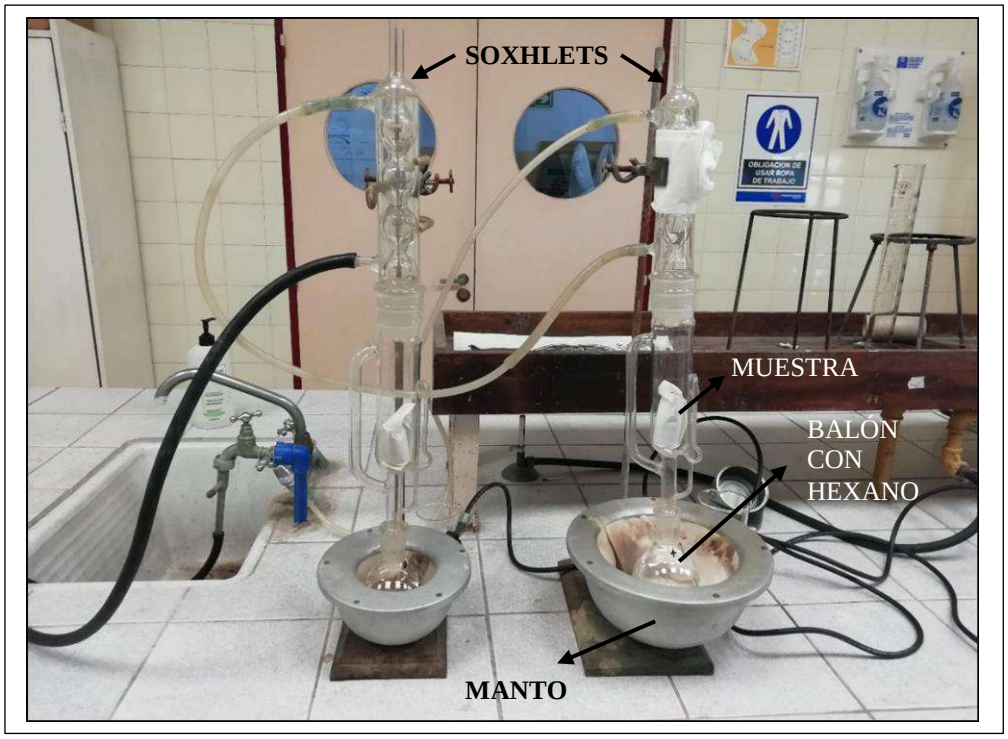

Figura 13. Extractores Soxhlet.

El balón se introduce en el “manto”, de calentamiento, donde el disolvente se calienta y evapora, y el vapor sube al condensador. Desde allí se condensan sus vapores que caen, gota a gota, sobre el cartucho que contiene la muestra, extrayendo los analitos solubles. Cuando el nivel del disolvente condensado en la cámara alcanza la parte superior del sifón lateral, el disolvente, con los analitos disueltos, asciende por el sifón y retorna al balón de ebullición. Este proceso se repitió hasta que se completó la extracción de los analitos de la muestra y se concentraron en el disolvente. Este funcionamiento se puede observar en la Figura 14, donde se aprecia la coloración oscura debido a la mezcla del solvente con el HC que se puede apreciar tanto en el balón como en los alrededores de la muestra contenida dentro del cartucho de papel de filtro.

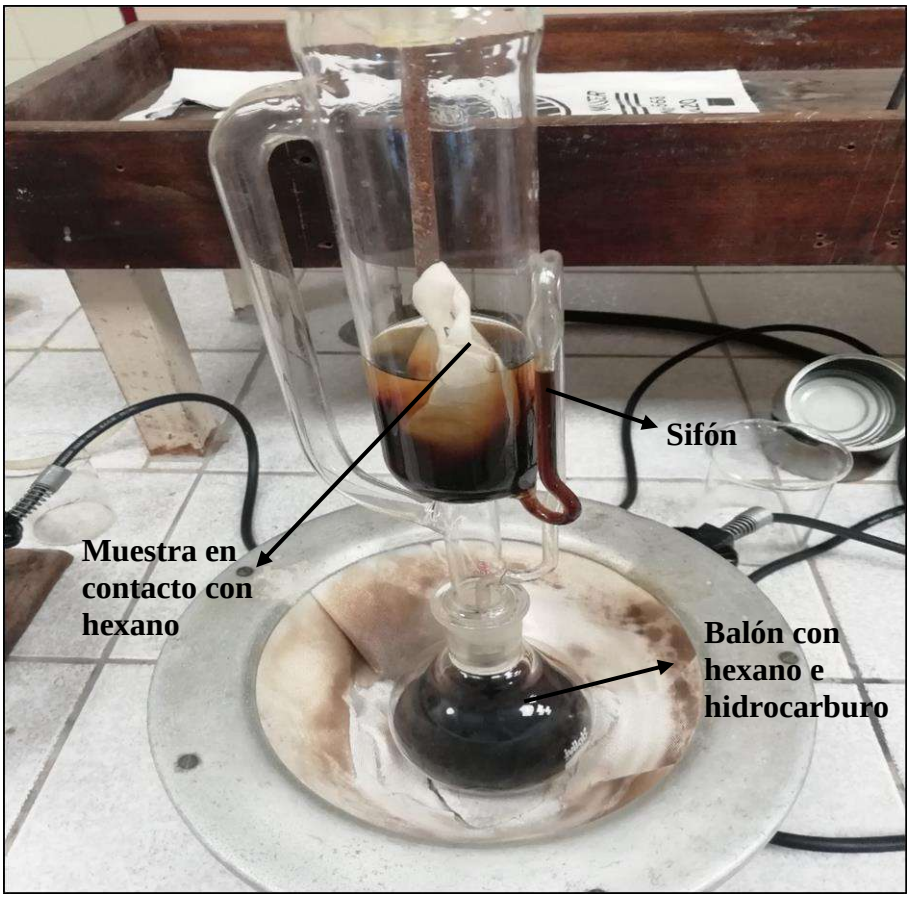

Figura 14. Detalle del equipo Soxhlet con una muestra de suelo contaminado en estado avanzado de extracción de HC.

Posteriormente el balón con hexano e hidrocarburo extraído se sometió al proceso de rotoevaporación (Figura 15).

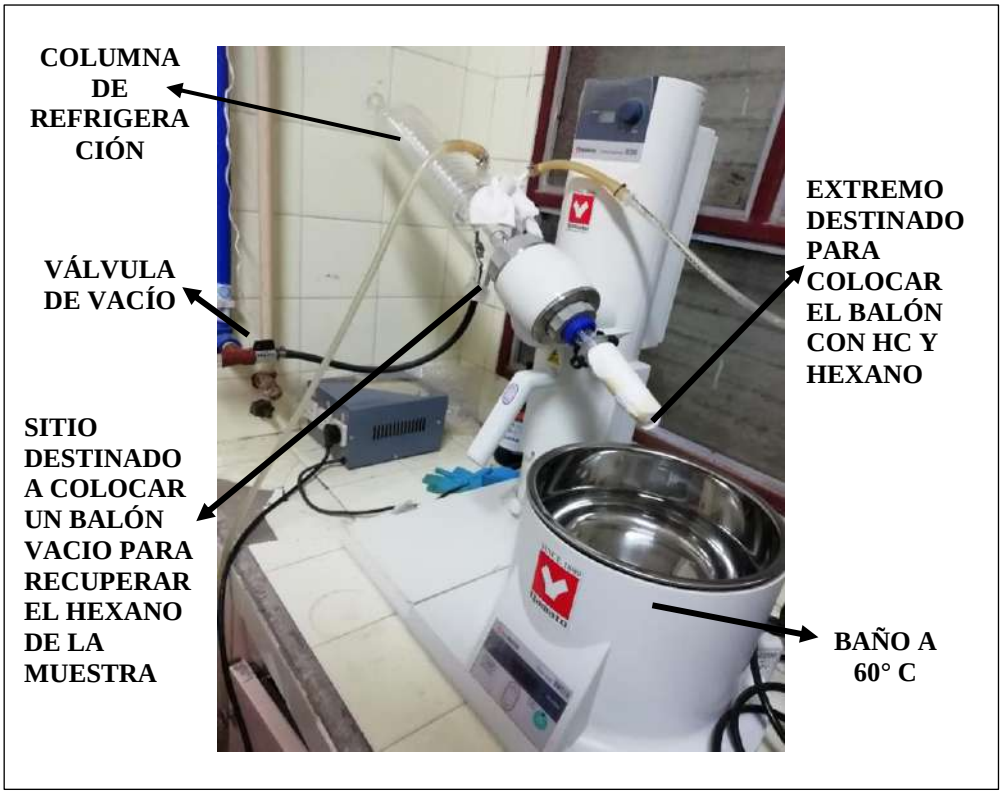

Figura 15. Rotoevaporador.

Este proceso se basa en la evaporación y condensación del disolvente utilizando un balón de destilación rotatorio al vacío. La mezcla de hexano y HC se calentó en el balón con el baño termostatizado a 60º C, girándolo de forma continua. De este modo, el líquido se mezcla ininterrumpidamente, consiguiendo una velocidad de evaporación superior. Asimismo, la rotación impide un sobrecalentamiento local y un retardo de ebullición. El vapor procedente del balón de destilación asciende hasta la columna de refrigeración a través del conducto de vapor. La energía térmica del vapor se transfiere al líquido refrigerante (circulando en el serpentín) para que el vapor se condense nuevamente. El disolvente que obtenido se acumuló en el balón colector y puede reutilizarse (Figuras 15 y 16).

Posteriormente se secaron los balones con HC en estufa a 103 °C por 15 min, se coloraron en desecador y finalmente se pesó el residuo. El contenido de HTP se cuantificó por diferencia de pesos entre el peso inicial, expresando el resultado final en peso seco.

Figura 16. Balón con HC recuperado de una muestra de suelo contaminado, posterio a su rotoevaporación. Se puede reconocer el HC en forma de “manchas” de color negro o marrón adheridas en las paredes del balón.

2.4.2.2) Espectroscopía infrarroja cercana (NIRS)

Las muestras superficiales, tanto de SC como de SN, se analizaron utilizando espectroscopía infrarroja en la región del infrarrojo cercano (NIR). Como primer paso se requirió el secado (24 horas en el estufa) y tamizado de las muestras a través de una malla de 2 mm.

Parta obtener los espectro se hizo incidir un haz de luz monocromática sobre una pequeña porción de muestra, previamente compactada en un recipiente, de manera que la superficie sea lo más lisa y homogénea posible, de tal manera que el haz de luz incida igualmente sobre todas las partículas.

2.4.2.2.1) Adquisición y pretratamiento de datos espectrales

Los espectros de reflectancia de las muestras de suelo se obtuvieron empleando un espectrofotómetro FLAME-NIR Miniature Spectrometer OceanOptics (Duiven, The

Netherlands), disponible en el laboratorio de Espectrometría Atómica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UNLPam, con un rango espectral de 950-1650 nm. El equipo cuenta con una celda de reflexión que utiliza una sonda de fibra óptica conectada a una fuente de luz halógena de tungsteno integrada para mediciones simples de reflectancia difusa y un detector acoplado con arreglo de diodos (CCD). La Figura 17 muestra el equipo utilizado.

Figura 17. Espectrofotómetro FLAME-NIR Miniature Spectrometer OceanOptics.

El control del instrumento y la adquisición espectral se realizaron mediante el software OceanView (version 1.6.7: Ocean Optics, Holanda) registrándose la reflectancia a intervalos de longitudes de onda de 6 nm. Antes de su uso, y cada 30 minutos, el instrumento se calibró con un estándar de reflectancia (100% de reflectancia), también denominada referencia blanca. Esto tiene como objetivo evitar, y posiblemente eliminar, la corriente oscura y los efectos de la variación en la temperatura ambiente y la humedad, según lo informado por Chakraborty *et al*. (2010). Se tomaron los espectros de reflectancia de cada muestra de suelo, bien empaquetados y nivelados en una cubeta (Figura 18). Para obtener una reflexión difusa óptima y, por lo tanto, una buena relación señal/ruido, se eliminaron los restos orgánicos y estos datos se usaron para crear modelos de predicción. Cada muestra se escaneó tres veces. Entre los escaneos, la muestra se retiró del detector y se mezcló para obtener escaneos representativos del suelo. Cada escaneo de las muestras tomó aproximadamente 20 s.

Una vez obtenidos los espectros NIR de las muestras de suelo, fue necesario aplicar un pretratamiento espectral para aumentar la relación señal/ruido y por ende acrecentar la señal del analito de interés. Así, los espectros originales se sometieron a un

preprocesamiento, que incluyó SNV (*standar normal variate*) y la primera derivada, que fueron la combinación óptima para cumplir simultáneamente ambos objetivos. SNV se aplica principalmente para corregir el efecto de dispersión (por ejemplo, debido a los diferentes tamaños de partículas) y la primera derivada elimina el cambio de línea de base para mejorar la precisión de la cuantificación (Okparanma *et al*. 2014; Demetriades Shah *et al*. 1990). Estos tratamientos tuvieron como objetivo mantener toda la información química y física útil en los espectros para el análisis.

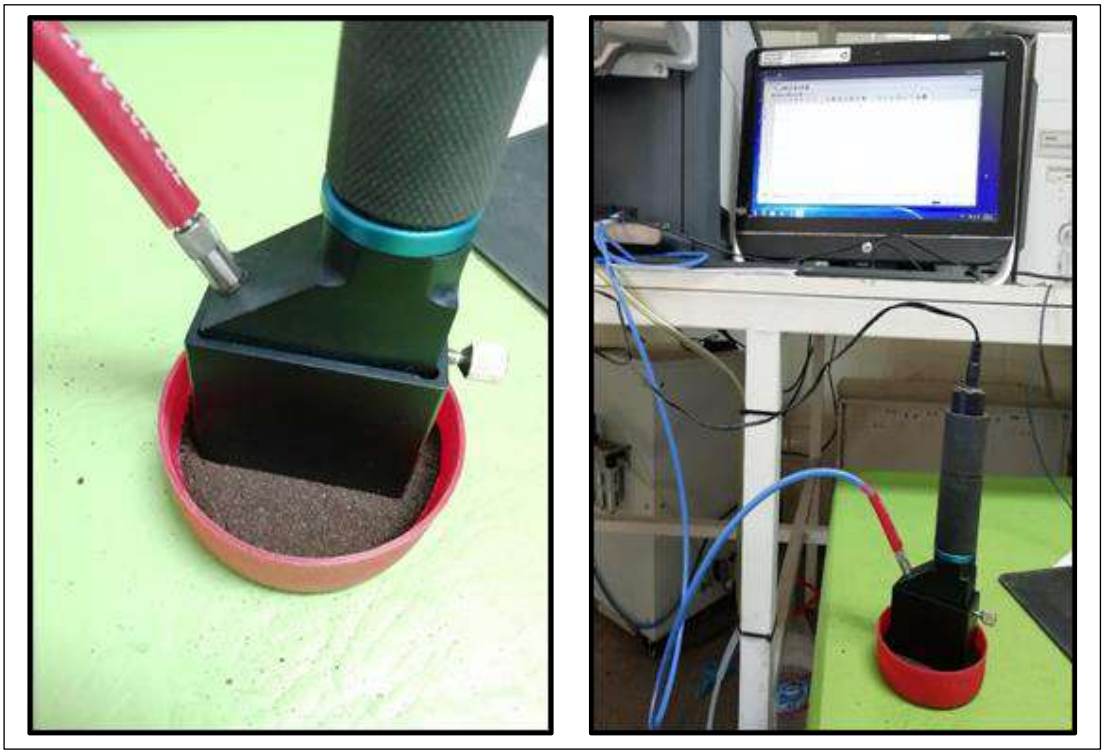

Figura 18. Medición NIR de la muestra previamente compactada.

2.4.2.2.2) Análisis de datos multivariado

2.4.2.2.2.1) Análisis exploratorio

El análisis de componentes principales (PCA – *principal component analysis*) se realizó como análisis exploratorio sobre los datos espectrales completos (preprocesados). La proporción acumulada de varianza explicada por los componentes principales (PC) se utilizó para extraer los PC óptimos. Además, se realizaron diagramas de dispersión de los PC para proporcionar una inspección visual de las muestras, detectar valores atípicos y

evaluar similitudes y disimilitudes entre ellas. Adicionalmente se estudiaron los *loadings* para establecer el/los rango/s espectral/es de trabajo más relevante/s.

2.4.2.2.2.2) Construcción de modelos de clasificación

Para el análisis clasificatorio, las muestras fueron divididas aleatoriamente entre un conjunto de entrenamiento y un conjunto de predicción usando el algoritmo Kennard-Stone. Para la obtención del modelo de clasificación se aplicó sobre la matriz de datos (43 muestras) un análisis discriminante por cuadrados mínimos parciales (PLS-DA), utilizando el rango espectral preseleccionado en el PCA con todas las muestras incluidas en el conjunto de entrenamiento. Dicho modelo fue validado internamente mediante una validación cruzada (*venetian blinds cross validation*) y externamente utilizando el conjunto de predicción.

2.4.2.2.2.3) Construcción de modelos de calibración

Los espectros preprocesados de las muestras de SC y SN (43) y las concentraciones de HTP determinados en el laboratorio mediante el método estándar se utilizaron para desarrollar modelos de calibración. Para esto, el conjunto de datos se dividió aleatoriamente en conjuntos de calibración y validación usando nuevamente el algoritmo Kennard-Stone. El modelo de calibración se obtuvo aplicando un análisis de regresión por cuadrados mínimos parciales (PLSR – *partial least square regression*) sobre el conjunto de calibración y se validó mediante validación cruzada (*venetian blinds cross validation*). La validación externa se realizó con la predicción de la concentración de HTP de las muestras del conjunto de validación.

2.4.2.3) Evaluación de la capacidad predictiva de los modelos

En el modelo de clasificación, la capacidad predictiva del modelo se evaluó comparando la clase predicha con la clase nominal mediante la tasa de error de predicción de las muestras. Por otra parte, para el modelo de calibración, se compararon las concentraciones del analito estimadas por el modelo (predichas) con las nominales, mediante la raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE - *Root Mean Square Error*).

2.4.2.4) Software

El modelado de datos y los análisis quimiométricos se realizaron utilizando PLS_Toolbox 7.9.5 (Eigenvector Research Inc., Wenatchee, WA) e implementando algunas rutinas desarrolladas en el laboratorio en entorno Matlab v.8.5.0 (The Mathworks Inc., Natick, MA).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1) Descripción de los suelos en los sitios SN y SC

La descripción de los suelos incluye tanto la descripción del paisaje, como la del perfil del suelo. En cuanto al paisaje tal como podemos apreciar en la Figura 19 los sitios de estudio se encuentran localizados en la antigua planicie aluvial del río Colorado, con una leve pendiente hacia el Oeste. Es una zona ubicada a 304 metros sobre el nivel del mar y exhibe una variación en altura de menos de 5 metros en 7,82 km de distancia longitudinal. Esta zona se encuentra dominada por la dinámica del río, la cual deja evidencias en el paisaje. La planicie aluvial es suavemente ondulada, se caracteriza por presentar “lomas” y “depresiones” vinculadas a los numerosos meandros que se observan a lo largo del perfil.

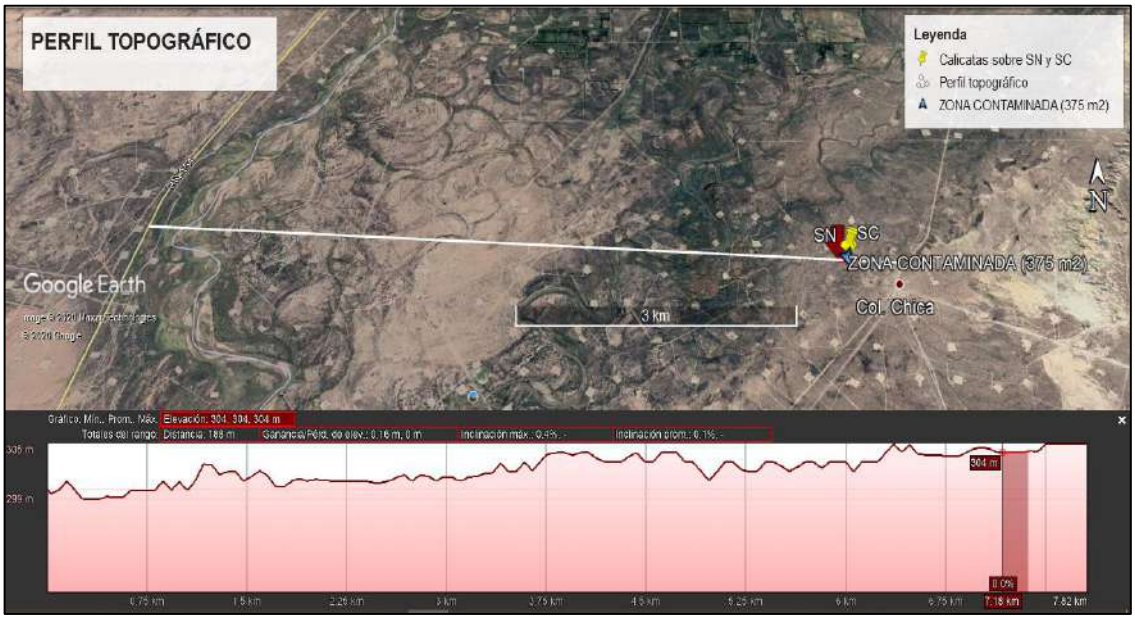

Figura 19. Perfil topográfico de la planicie aluvial del río Colorado. En trazo celeste se puede apreciar el curso actual del río, y la franja de color rojo más intenso que se aprecia en el perfil inferior corresponde a la zona estudiada con una altura de 304 metros sobre el nivel del mar.

A escala de microrelieve se destacan montículos de suelo, producto de la acción eólica, asociados a la vegetación arbustiva que alternan con áreas de suelo desnudo, en las que se observan cantos rodados en superficie conformando un pavimento de desierto. Estas áreas de suelo desnudo pueden darse en manchones aislados o conectados, cuya procedencia y modo de disponerse se vinculan a la historia del río Colorado (Cano *et al.* 1980).

En cuanto a la vegetación, la zona correspondiente al suelo natural, se encuentra caracterizada por la presencia prácticamente de una sola especie vegetal, denominada "Palo Azul" (Figura 20).

Figura 20. Vegetación característica del sitio SN.

En contraste, en la zona de suelo contaminado, predominan tres especies diferentes de características de ambientes áridos y salinos: "Zampa", "Jume", "Vidriera", y muy escasamente se presenta "Palo Azul" (Figura 21). Como se verá más adelante ambos sitios presentan valores elevados de CE, aunque en promedio mayores en SC. Ésta podría ser una razón que explicaría la distribución de la vegetación.

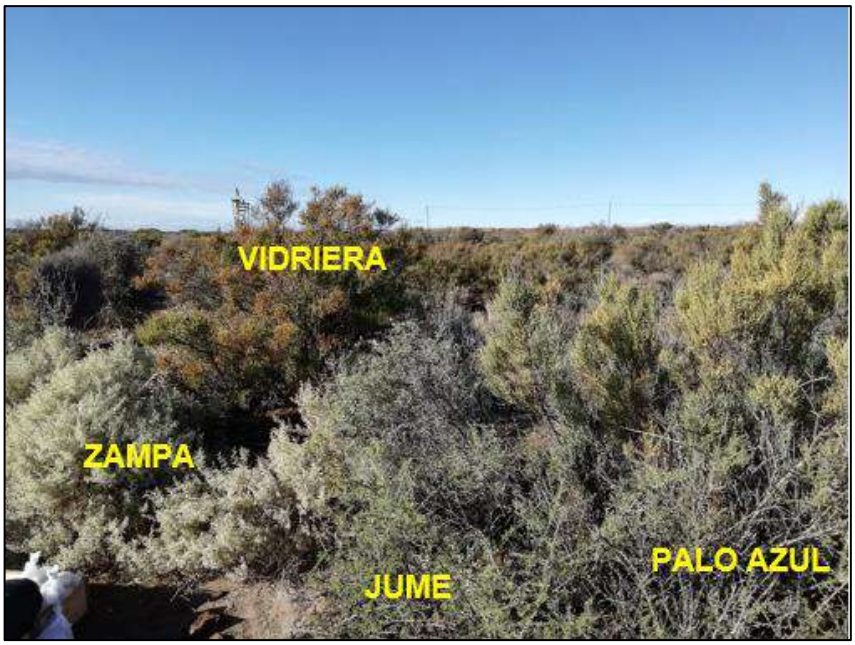

Figura 21. Vegetación característica del sitio SC.

3.1.1) Suelo Natural (SN)

Ubicación: 39°59´20.62´´ S; 67°49´34.86´´ O.

Descripción del perfil:

Durante las tareas de campo se realizó una calicata de un metro de ancho y poco más de un metro de profundidad, y se distinguió la siguiente secuencia de estratos, en un perfil cuya distribución de humedad resultó no uniforme: fresco a seco en los primeros centímetros y fresco a partir de los 50 centímetros (Figura 22).

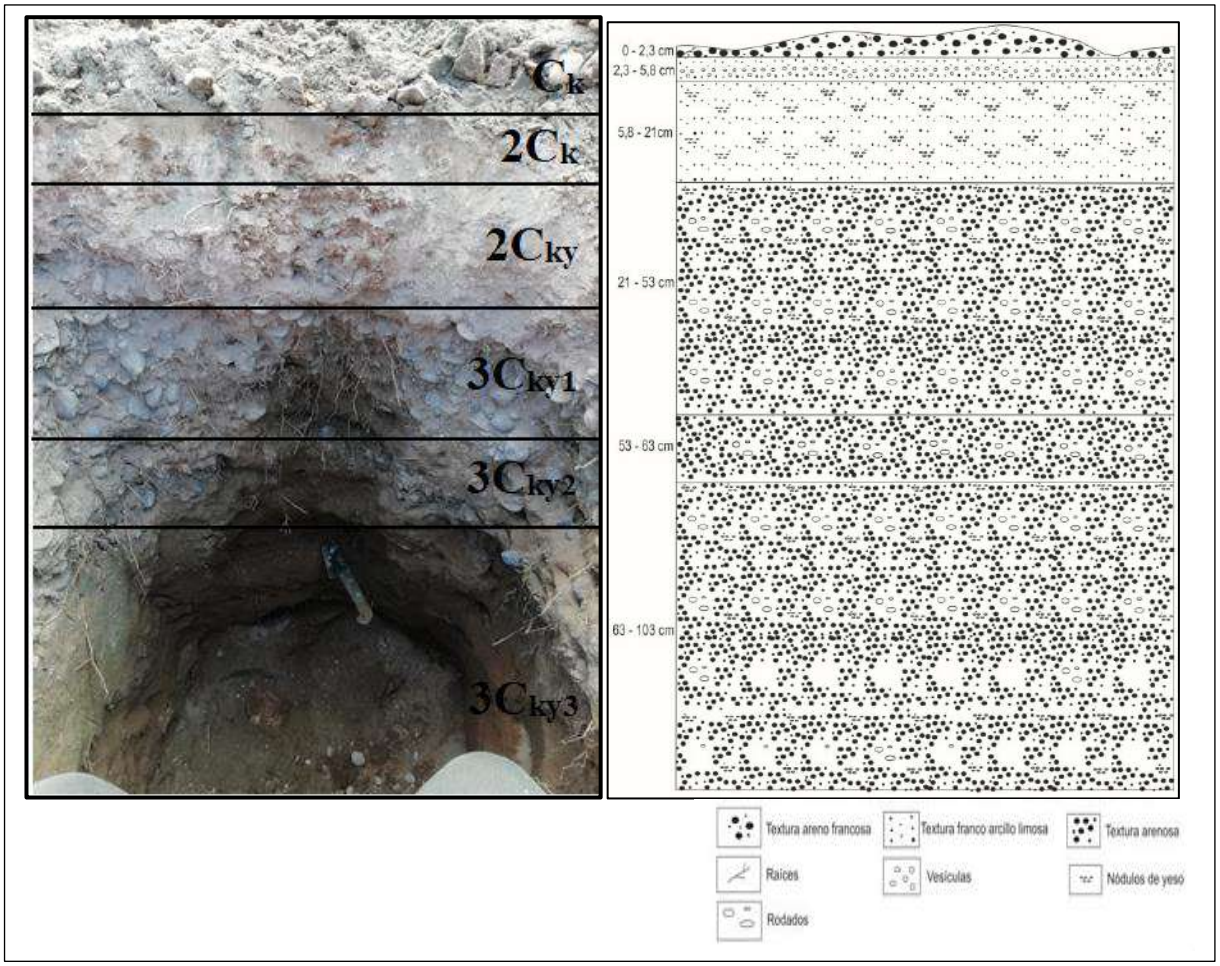

Figura 22. Calicata sobre suelo natural y esquema representativo.

Ck: 0 - 2,3 cm; color gris 10 YR 6/2 en seco y 10 YR 4/4 en húmedo. Textura areno franca; estructura laminar, ancha, con tendencia a prismática gruesa, débil, rompe a grano suelto; reacción muy suavemente efervescente al HCl; muy escasas raíces; límite claro, plano. Se observan numerosas vesículas (Figuras 23 y 24). Nota: lateralmente pudo observarse que el espesor de este estrato vesicular puede llegar a 5-6 cm.

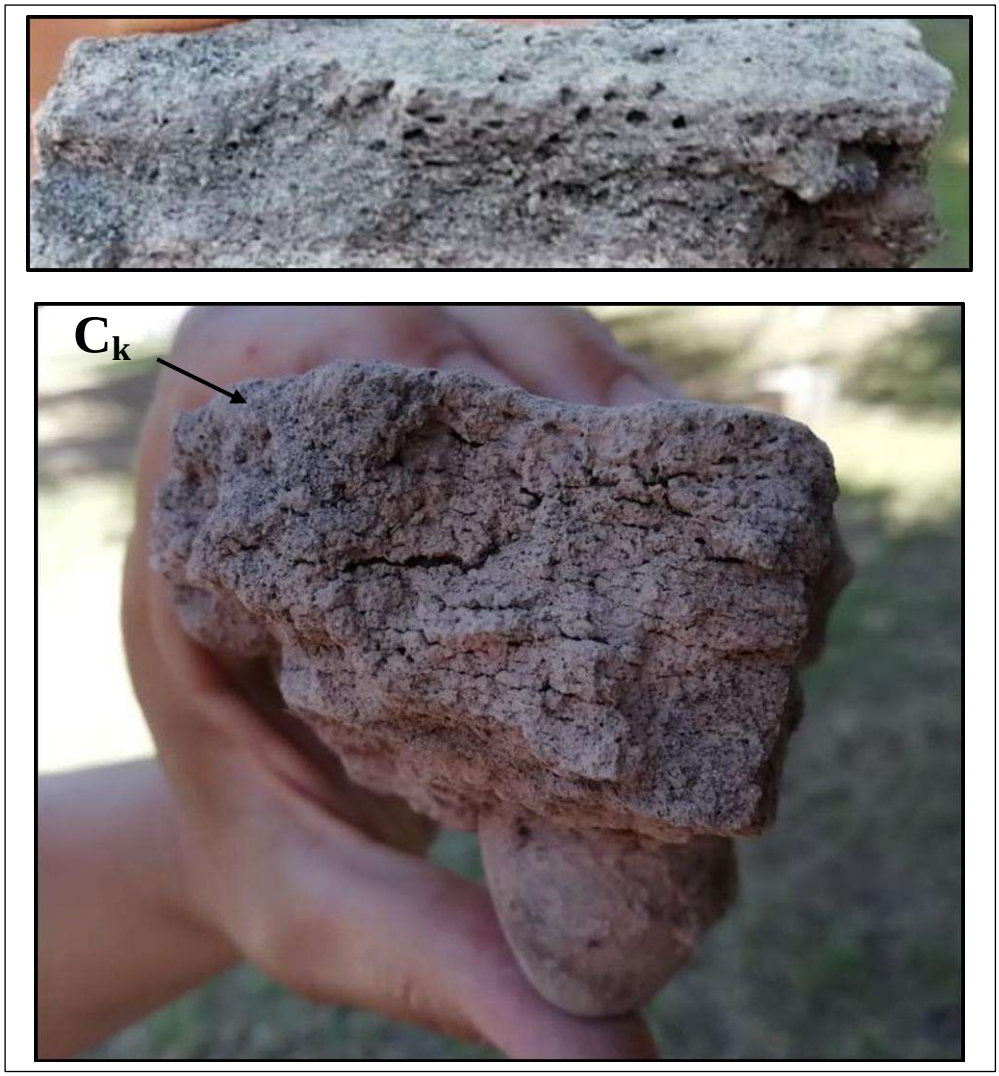

Figura 23. Vista en corte representativa del horizonte vesicular.

2Ck: 2,3 - 5,8 cm; color pardo grisáceo en seco 10 YR 8/3 y 10 YR 7/4 en húmedo. Textura franco arcillo limosa; estructura prismática gruesa; reacción suavemente efervescente al HCl; raíces muy escasas; límite claro, plano.

Figura 24. Costra superficial Ck. (Presencia de rodados en superficie y ruptura en forma de “grietas poligonales“).

2C$_{ky}$: 5,8 - 21 cm; color grisáceo en seco 10 YR 6/3 y 10 YR 5/4 en húmedo. Textura franco arcillo limosa; estructura masiva, rompe a bloques, medios, débiles; yeso diseminado en forma de muy finos nódulos, superando el 1% en volumen; reacción muy suavemente efervescente al HCl; límite abrupto, plano.

3C$_{ky1}$: 21 - 53 cm; color grisáceo en seco 10 YR 6/3 y 10 YR 3/4 en húmedo. Textura arenosa. Capa con rodados muy abundantes de tamaños y morfologías heterogéneas; con matriz calcárea y yeso diseminado en la masa en forma de nódulos finos, alrededor de los cantos y sobre raíces; reacción suavemente efervescente al HCl; moderadamente pocas raíces (Figura 25), límite gradual, ondulado.

Figura 25. Detalle capa $3C_{ky1}$. Se observan rodados heterogéneos en una matriz arenosa calcárea con escasas raíces finas.

3Cky2: 53 - 63 cm capa transicional; color gris en seco 10 YR 6/2 y 10 YR 3/3 en húmedo. Textura arenosa. Presencia de yeso diseminado en la masa; con una disminución en la proporción de rodados; límite abrupto, plano.

3Cky3: 63 - 103 cm; color gris en seco 10 YR 7/2 y 10 YR 4/2 en húmedo. Textura arenoso franca; con yeso diseminado; escasos rodados en la masa, muy dispersos de tamaño pequeño y disminuyendo hacia el final del perfil casi por completo; reacción muy suavemente efervescente al HCl; pocas raíces.

En base a los rasgos morfológicos descriptos, la capa superficial Ck se interpreta como una costra vesicular (horizonte Av) cuya génesis podría asociarse a un proceso similar al que Bouza (1995) describió en costras de clase 4. Las gravas del pavimento de desierto pueden estar inmersas en la matriz del horizonte vesicular, el que alcanza un espesor máximo de 5 cm. Cabe mencionar que esta costra vesicular es muy desfavorable a la infiltración inicial del agua en el suelo, dada la disposición paralela a la superficie de las vesículas y el bajo grado de conectividad entre ellas, ya que se encuentran mayormente aisladas.

Debajo del horizonte vesicular se produce un cambio textural abrupto caracterizado por un incremento de arcilla, que podría asociarse a un horizonte 2Bt, aunque no se han reconocido en el campo rasgos de iluviación. La tendencia a estructura prismática gruesa podría deberse también, dada la falta de signos de iluviación, a la formación de grietas poligonales similares a las mencionadas en ambientes áridos por Bouza (op cit.). El autor las describe asociadas a costras de clase 4, en pavimentos de desierto, con nula a casi nula

vegetación. Si bien en superficie la costra superficial tenía aspecto continuo durante la descripción, al romper la masa de suelo pudo observarse esa especie de estructuración mencionada. Estudios a escala microscópica podrían ayudar a dilucidar su origen.

El segundo contraste textural abrupto detectado a los 21 cm se interpreta como una nueva discontinuidad, separando así genéticamente el depósito inferior del superior al que se asocian procesos pedogenéticos incipientes.

3.1.2) Suelo contaminado (SC)

Ubicación: 37°59´17.88´´ S; 67°49´33.96´´ O

Descripción del perfil:

La descripción del suelo perteneciente a la zona contaminada se llevó a cabo, a partir de una calicata realizada directamente sobre la costra de HC, distante aproximadamente a 30 metros de SN, la cual tuvo dimensiones de un metro de ancho y 60 cm de profundidad. El perfil edáfico se muestra en la Figura 26, con sus correspondientes rasgos morfológicos detallados a continuación.

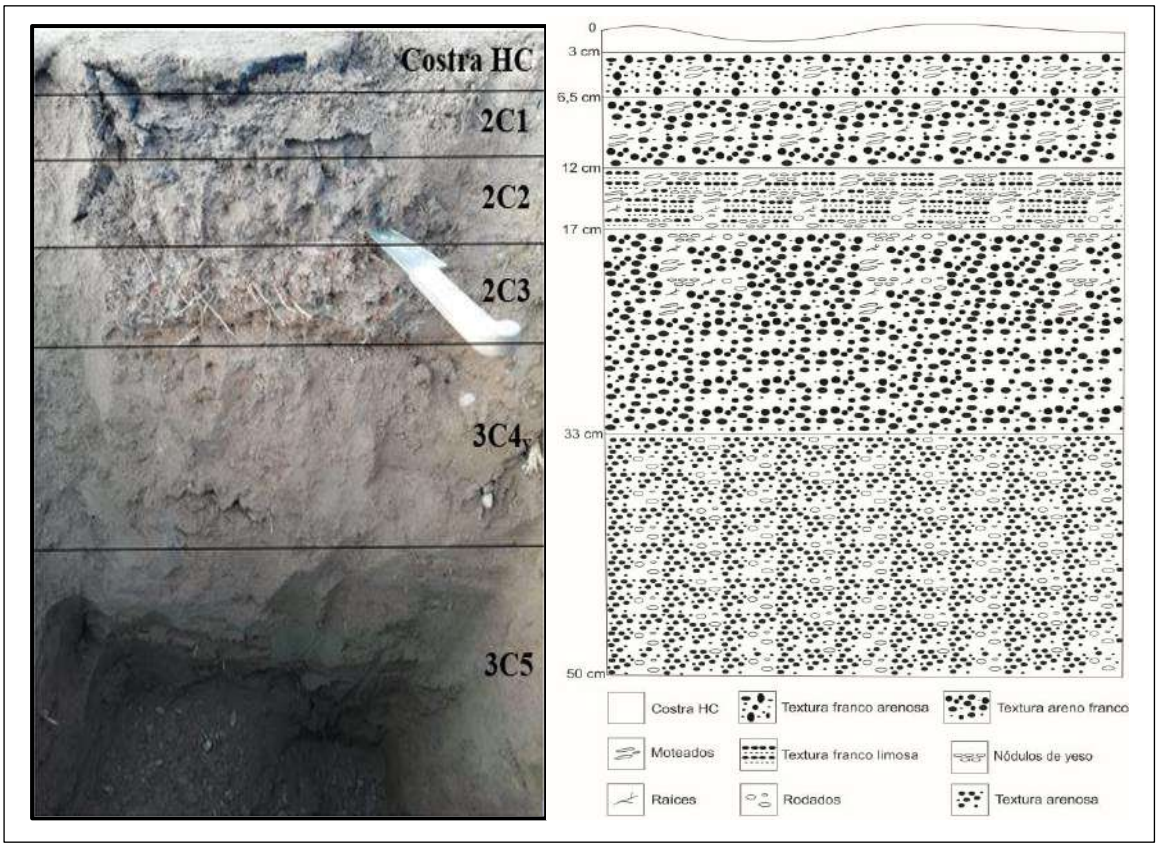

Figura 26. Calicata sobre suelo contaminado y esquema representativo.

Costra HC: 0 - 3 cm; color negro en seco y 10 YR 2/1 en húmedo; límite muy abrupto, plano (Figura 27).

Figura 27. Aspecto de la costra superficial de HC característica de SC.

2C1: 3 - 6,5 cm; color pardo rojizo en seco 10 YR 3/3 y 10 YR 2/2 en húmedo. Textura franco arenosa; estructura laminar; moteados comunes finos (Figura 28); límite claro, plano.

Figura 28. Moteados observados en la capa superior (C1) del sitio SC, por debajo de la costra de hidrocarburos.

2C2: 6,5 - 12 cm; color grisáceo en seco 10 YR 6/3 y 10 YR 3/2 en húmedo. Textura franca; estructura masiva, rompe a prismas gruesos; abundantes moteados, finos a medios; raíces comunes a escasas; límite claro, suave (Figura 29).

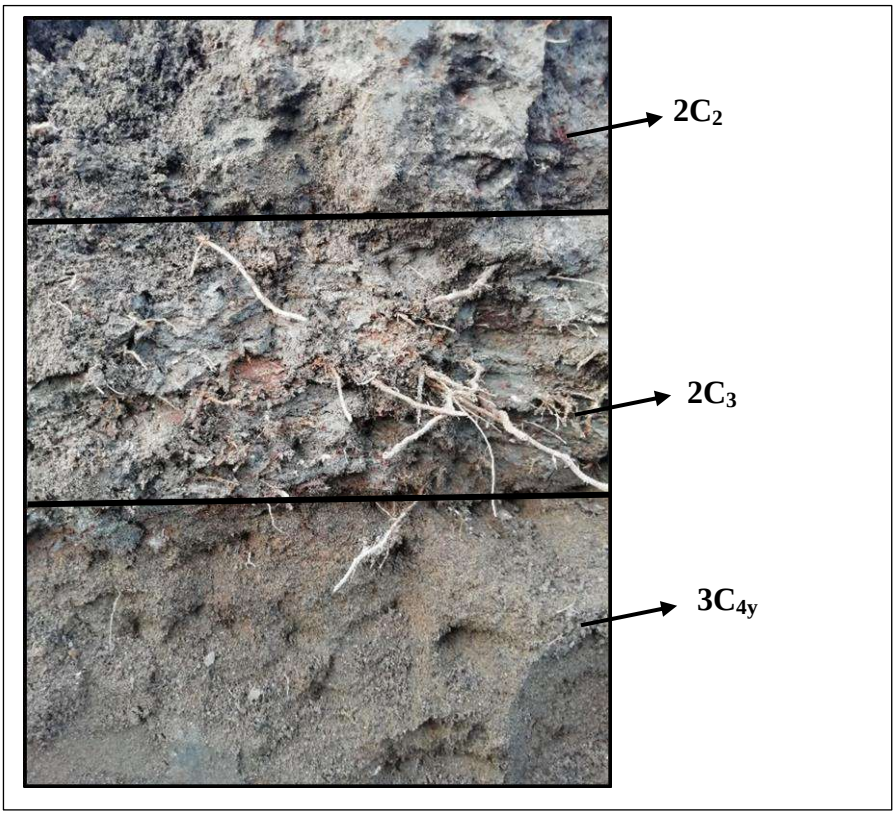

Figura 29. Detalle de moteados y raíces en $2C_2$ y $2C_3$. Se observa también $3C_{4y}$

2C3: 12 – 17 cm, color pardo marrón en seco 10 YR 6/2.5 y 10 YR 4/3 en húmedo. Textura franco limosa; estructura laminar fina; abundantes moteados finos, precisos; yeso diseminado en la masa en forma de nódulos finos y siguiendo planos de la estructura laminar y sobre raíces (Figura 30); raíces comunes; límite claro, ondulado.

Figura 30. Capa $2C_3$. Moteados y yeso diseminado siguiendo planos de la estructura laminar y sobre raíces.

En la base se observa una delgada capa discontinua de rodados, que se toma como indicio de aumento de la capacidad del agente de depositación y de discontinuidad, posiblemente debido a una depositación subácuea. En la Figura 31 se observan las primeras 4 capas reconocidas en el perfil SC.

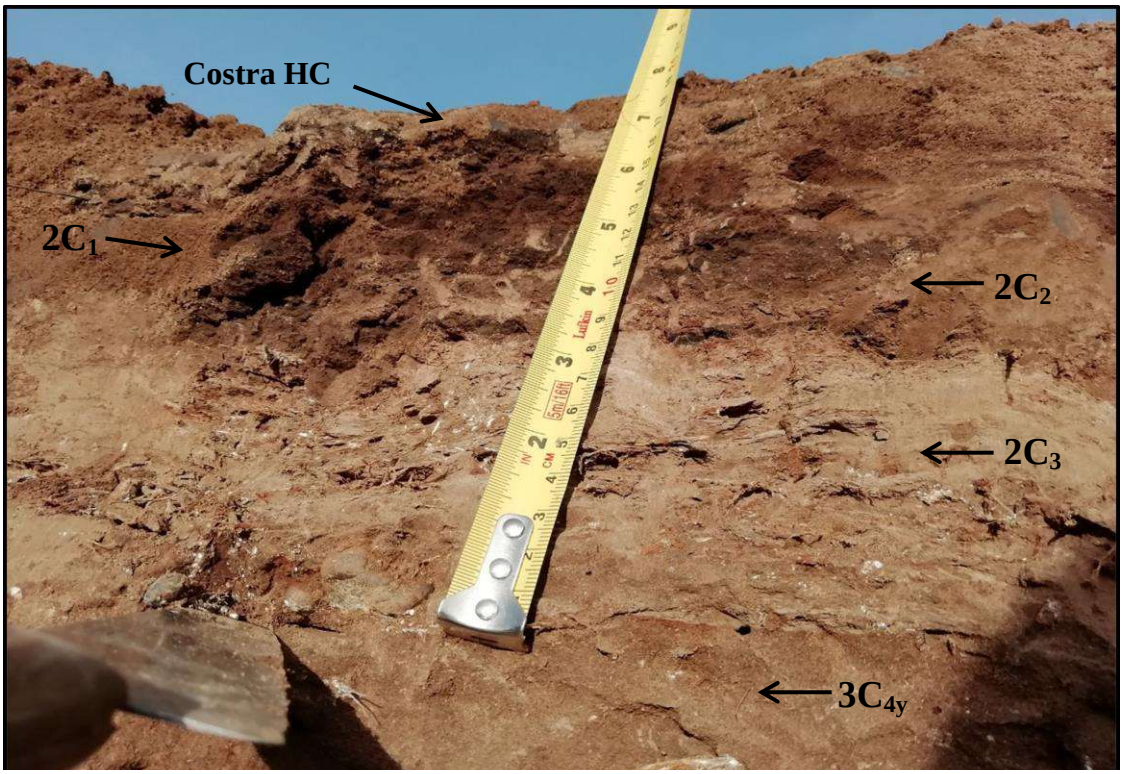

Figura 31.Vista de las capas superiores reconocidas en SC. Estructura laminar y finos nódulos de yeso en $2C_3$. El inicio de la cienta métrica indica el límite entre $2C_3$ y $3C_{4y}$.

3C4y: 17 - 33 cm; color pardo grisáceo en seco 10 YR 6/3.5 y 10 YR 3/3 en húmedo. Textura areno franca; estructura en bloques angulares, medios, débiles, escasos moteados; en los primeros 5 cm se observan nódulos blancos de yeso, muy finos diseminados en la masa y alrededor de raíces muertas que gradualmente disminuyen hacia la base de la capa; muy escasos rodados diseminados en la masa con heterogeneidad de tamaños, que varían de 1 a 3,5 cm (Figura 32); reacción al HCl muy suavemente efervescente; límite gradual, ondulado.

Figura 32. Capa $3C_{4y}$. Muy escasos rodados diseminados en la masa (indicados por flechas) y yeso sobre raíces muertas.

3C5: 33 – 50 cm; color grisáceo oscuro en seco 10 YR 5/3 y 10 YR 2/2 en húmedo. Textura arenosa; estructura en bloques angulares, medios, muy débiles; rodados diseminados en la masa de diferentes tamaños entre 1 cm a 3,5 cm de diámetro, predominando los más pequeños.

Del análisis morfológico a escala macroscópica, surge que la principal diferencia entre ambos perfiles es el drenaje natural del suelo, mientras que en SN no existen problemas de drenaje manifestados a través de los rasgos morfológicos, es decir se trata de un suelo bien drenado, sin características redoximórficas, en SC el drenaje es imperfecto y en consecuencia se desarrollan moteados desde la superficie por debajo de la costra de hidrocarburos hasta una profundidad de aproximadamente 17 cm. Los moteados indican que hay exceso de agua en el suelo en alguna parte del año y si bien el suelo no está influenciado por una capa de agua libre cercana a la superficie podría deberse al ingreso de agua desde zonas laterales.

La diferencia en la clase de drenaje entre ambos suelos, puede relacionarse a otro rasgo morfológico diferente entre perfiles: la estructura, mientras que en SN no se reconocieron estructuras laminares, desfavorables a la infiltración y percolación del agua (excepto en Av), en SC se observaron en capas superficiales y subsuperficiales estructuras laminares, a las que se asociaron los moteados.

Las estructuras laminares finas presentes en SC en la capa subsuperficial, podrían indicar procesos de depositación de sedimentos en condiciones subácueas, favorecidas por diferencias en el microrelieve. Por otro lado, se asume que los HC derramados han seguido un patrón de desplazamiento superficial asociado a zonas más favorables al escurrimiento. La estructura laminar, más allá de su génesis, dificulta el movimiento vertical del agua en el suelo; si a esto le agregamos la formación de la costra superficial de HC, que

impermeabiliza el suelo, surge que el agua queda entrampada en los poros, generando condiciones anaeróbicas.

3.2) Efecto de la contaminación con HTP sobre propiedades físico-químicas del suelo

Esta sección se centró en la comparación de los valores obtenidos para cada parámetro fisicoquímico analizado entre SN (control), y su contraparte del suelo contaminado con HC (SC), obteniendo en algunos parámetros resultados muy disímiles y notorios. En la Tabla 1, se muestran las propiedades físicas y químicas analizadas de ambos perfiles de suelo, conjuntamente con la concentración de HTP de los SC.

En las siguientes secciones se realiza una discusión detallada referente a las variaciones observadas en los parámetros físicos químicos.

PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS								
PERFIL	ESPESOR	MO	CIC	LIMO	ARCILLA	ARENA	CLASE	HTP
	(cm)	(%)	cmol+/Kg	(%)	(%)	(%)	TEXT.	(%)
SN								
Ck	0 - 2,3	0,3	8,1	17,1	7,2	75,7	AF	ND
2Ck	2,3 - 5,8	0,3	17	14	24	62,2	FAL	ND
2Cky	5,8 - 20,8	0,4	17	17,6	22,6	59,8	FAL	ND
3Cky1	21 - 53	0,2	SD	3,6	6	90,5	A	ND
3Cky2	53 - 63	0,1	SD	2,3	7,4	90,3	A	ND
3Cky3	63 - 103	0,2	SD	7,5	6,8	85,7	AF	ND
SC								
COSTRA	0 - 3	8,6	SD	SD	SD	SD	SD	9,3
2C1	3 - 6,5	8,2	7,5	24,1	18,1	57,8	FA	4,1
2C2	6,5 - 12	8	15,8	35,6	17,5	47,0	F	3,0
2C3	12 - 17	4	16,3	50,3	20	29,7	FL	0,5
3C4y	17 - 33	2	10	8	6,1	85,8	AF	0,4
3C5	33 - 50	2,1	SD	5,7	4,8	89,5	A	< 0,1

Tabla 1. Propiedades físico-químicas de los suelos estudiados y cuantificación de HTP en SC. SD: Sin Dato. ND: No Detectado. A: Arenosa, F: Franca, AF: Arenosa Franca, FA: Franca Arenosa, FL: Franca Limosa y FAL: Franca Areno Limosa.

3.2.1) Cuantificación de la contaminación con hidrocarburos. Método EPA 9071B

Considerando que en la provincia de La Pampa la ley ambiental provincial, define como cantidad máxima de HTP en suelo (en base seca) un 2 %.Si el valor está por encima se

considera “Residuo Petrolero” y requiere de su respectivo tratamiento, según disponga el ente regulador o la autoridad competente. Este valor se utiliza en este trabajo como umbral de análisis.

Pasa SC en la Tabla 1 se puede observar, que los valores de HTP superan los máximos aceptables hasta la profundidad de 12 cm (es decir hasta la capa $2C_2$), con un valor de 3,03 %. Por debajo se observaron vestigios de HTP en el suelo hasta profundidades de 50 cm. Los valores máximos obtenidos son próximos al 10 %, es decir 5 veces mayores a los máximos que establece la norma, y corresponden a la costra de HC superficial, de 3 cm de espesor. Por debajo de la costra se observó una disminución progresiva de HTP con la profundidad; en la capa inmediatamente inferior (2C1), entre 3 cm y 6,5 cm, se registraron valores de 4,09 % (el doble de lo permitido en la norma), en la capa 2C2, hasta 12 cm de profundidad, se registraron valores de 3 % (1,5 veces por encima de lo establecido en la norma) y menor al 1% en las capas 2C3 y 3C4y, hasta 33 cm de profundidad (Figura 33).

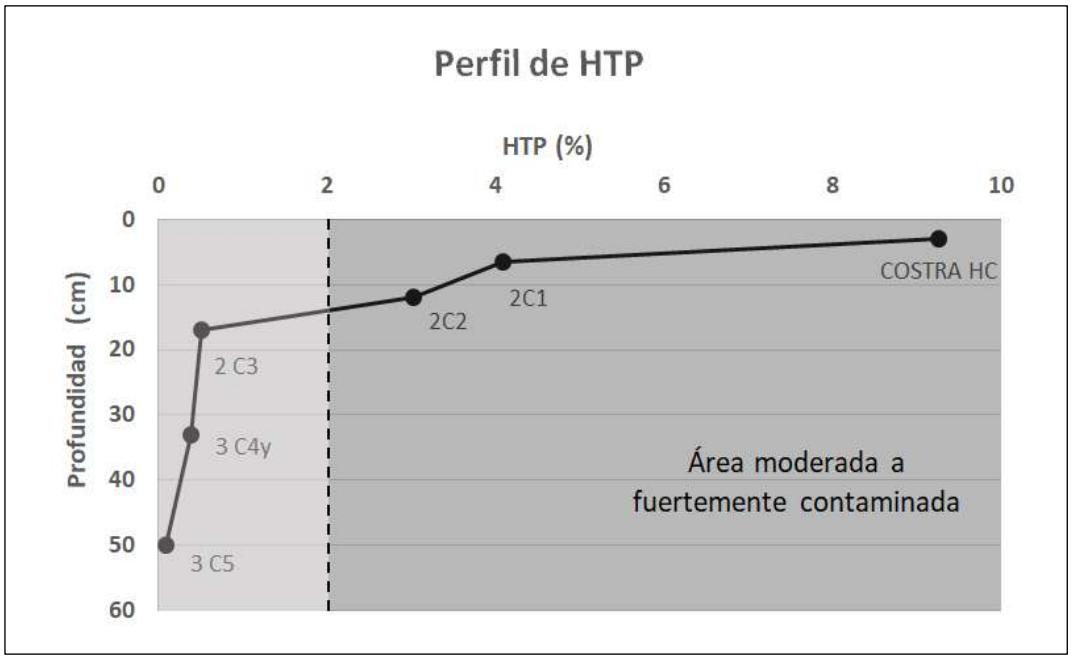

Figura 33. Perfil de HTP representativo de SC. A la derecha de la línea cortada se puede observar el área moderada a fuertemente contaminada, mientras que a la izquierda se ubica la zona levemente contaminada (clasificación según criterio propuesto en la Tabla 3).

Estos resultados son importantes a tener en cuenta puesto que implican que al momento de restaurar el sitio contaminado no sólo debe considerarse retirar la costra superficial de hidrocarburos, sino que, como en este caso, corresponderían incluirse al menos, en un plan de restauración, los primeros 15 cm de suelo.

No obstante, cabe mencionar al respecto, que esta situación está estrechamente relacionada a la textura y estructura del suelo. Se presume que si los contenidos de arena fuesen mayores a los característicos de los sitios analizados, es decir mayores a 60 %, y no se encontraran en el suelo estructuras laminares, la profundidad de impregnación del suelo con HC podría ser mayor. En una calicata excavada (Figura 34) a 2-3 metros del límite de la costra superficial de HC se constató que el suelo estaba impregnado subsuperficialmente con HC, a partir de una profundidad de 50 cm, y con un espesor mayor a 40 cm (no se constató la base de la impregnación).

Posiblemente ambas manifestaciones de HC estén vinculadas, es decir que el HC habría "escurrido" subsuperficialmente. Otra posibilidad que permitiría explicar esta impregnación profunda es considerar la existencia de una pileta "enterrada". Esta última podría ser factible ya que antiguamente, era una práctica común en la industria petrolera realizar piletas para ensayar los pozos. Esta situación constatada "por casualidad" durante las tareas de campo resulta una advertencia en cuanto a que la dimensión de la contaminación podría exceder el área de estudio "lo visible superficialmente", y en ese caso se requierán de sondeos aledaños a los encostramientos superficiales a fin de dimensionar más claramente los eventos de contaminación asociados a estos pasivos.

Figura 34. Impregnación profunda con HC en calicata excavada a 2 – 3 metros del área con presencia de la costra superficial con HC.

Por otro lado, si se tiene en cuenta que existen normas de jurisdicción extranjera que establecen límites máximos permisibles más rigurosos, la zona contaminada por encima de valores críticos podría extenderse hasta al menos 30 cm de profundidad. Por ejemplo en

Países Bajos, se considera suelo altamente contaminado aquel con valores >5000 mg/Kg, es decir 4 veces más bajos que los valores permitidos en la norma provincial.

La escasez de estudios en especies de plantas de la región y en organismos del suelo no permite evaluar con suficiente rigor el impacto de los HC, y establecer límites críticos sobre la vida de los mismos. Martínez (2020) evaluó la tolerancia a HC en 5 especies de gramíneas nativas, a través de ensayos de germinación, crecimiento inicial y transplante de matas adultas de esas especies, en suelos correspondientes a la misma área del presente estudio. Encontró que, si bien algunas especies podrían ser utilizadas como potenciales fitoremediadoras, la germinación no prosperó a concentraciones tan altas como 4 % de HC, sugiriendo un límite crítico. Algunas especies evaluadas no prosperaron en la etapa de crecimiento inicial y otra no prosperó al transplante en forma de matas adultas debido al estrés hídrico y efectos tóxicos provocados por los HC. Por otro lado, Peralta Cordova *et al*. (2015) comprobaron que concentraciones de HC aún en cantidades mínimas pueden afectar de manera significativa citogenéticamente a las especies expuestas a dichos contaminantes, tal como comprobaron en raíces de Zea mays, desarrolladas en suelos con 500 mg/Kg de HC, es decir 40 veces menos que el máximo admisible en la norma provincial vigente. Aunque la especie crece normalmente en suelos con presencia de HC, entre mayor sea la concentración presente en el suelo, mayor es el daño celular, alterando sus funciones y su calidad. En concordancia con lo observado en el perfil de suelo, las muestras superficiales (0-15 cm), en promedio, presentaron valores de 4%, siendo superiores a los que establece la ley provincial como máximos aceptables, como se observa en la Tabla 2.

MUESTRAS SUPERFICIALES (0 – 15 cm)										
	SUELO NATURAL (SN)					SUELO CONTAMINADO (SC)				
	N°	MIN	PROM	MAX	DESV	N°	MIN	PROM	MAX	DESV
HTP (%)	X	X	X	X	X	33	0,7	3,7	4,1	2
pH	10	7,6	7,9	8,2	0,2	30	6,8	7,3	8,1	0,3
CE(dS/m)	8	0,6	8,4	24	8,6	28	1,4	23	83	28,2
HUMEDAD (%)	10	4,5	7,1	10,5	2,1	32	0,6	5,1	14,1	3,9

Tabla 2. Concentración de HTP, pH, CE y humedad de muestras superficiales de SN y SC.

Utilizando un criterio más riguroso, aunque arbitrario si se quiere, para clasificar los diferentes niveles de contaminación encontrados en las muestras superficiales de los SC, se propone la categorización que se muestra en la Tabla 3, teniendo en cuenta el porcentaje de

HTP máximo permitido en la legislación provincial y la bibliografía anteriormente mencionada.

Concentración de HTP (%)	Número de muestras
0 - 1 = Levemente contaminado 1	3 (9%)
1 - 2 = Levemente contaminado 2	8 (24%)
2 - 3 = Moderadamente contaminado	3 (9%)
3 - 4 = Fuertemente contaminado	6 (18%)
> 4 = Muy fuertemente contaminado	13 (39%)

Tabla 3. Valoración propuesta de la contaminación en muestras superficiales debido a la concentración de HTP en el sitio SC.

Siguiendo el mismo criterio se clasificó el perfil de SC, considerando los niveles de HTP encontrados a diferentes profundidades. Estos datos se encuentran expresados en la Tabla 4.

CAPA	PROFUNDIDAD (cm)	HTP (%)	CLASIFICACIÓN
COSTRA	0 - 3	9,26	MUY FUERTEMENTE CONTAMINADO
2C1	3 - 6,5	4,09	MUY FUERTEMENTE CONTAMINADO
2C2	6,5 - 12	3,03	FUERTEMENTE CONTAMINADO
2C3	12 - 17	0,52	MUY LEVEMENTE CONTAMINADO
3C4y	17 - 33	0,4	MUY LEVEMENTE CONTAMINADO
3C5	33 - 50	< 0,1	MUY LEVEMENTE CONTAMINADO

Tabla 4. Valorización de la contaminación con HTP a lo largo del perfil de suelo en SC.

3.2.2) Efectos de la contaminación con HTP sobre la MO del suelo.

Los valores de MO en SN variaron desde entre 0,1 % y 0,4 %. Estos valores corresponden a contenidos de MO muy bajos, menores a 1 %, propios de suelos desarrollados en ambientes áridos, con epipedones ócricos. Sobre esta base, y a fines comparativos, se podría considerar dicho valor como umbral máximo esperable en los suelos naturales del área de estudio.

En cambio, en SC, la MO registró valores muy superiores a los de SN, en todo el perfil del suelo, con máximos de 8,6 % asociados a la costra superficial de HC y 8,22 % en la capa inmediatamente debajo de la costra (2C1), y mínimos de 2 % a 50 cm de profundidad (Tabla 1). Se observó así, que la MO superó 25 veces el valor natural en los primeros 15

cm del suelo, e inclusive a 50 cm de profundidad llegó a superar hasta 10 veces los niveles naturales, generando un fuerte contraste entre perfiles de suelo (Figuras 35 y 36).

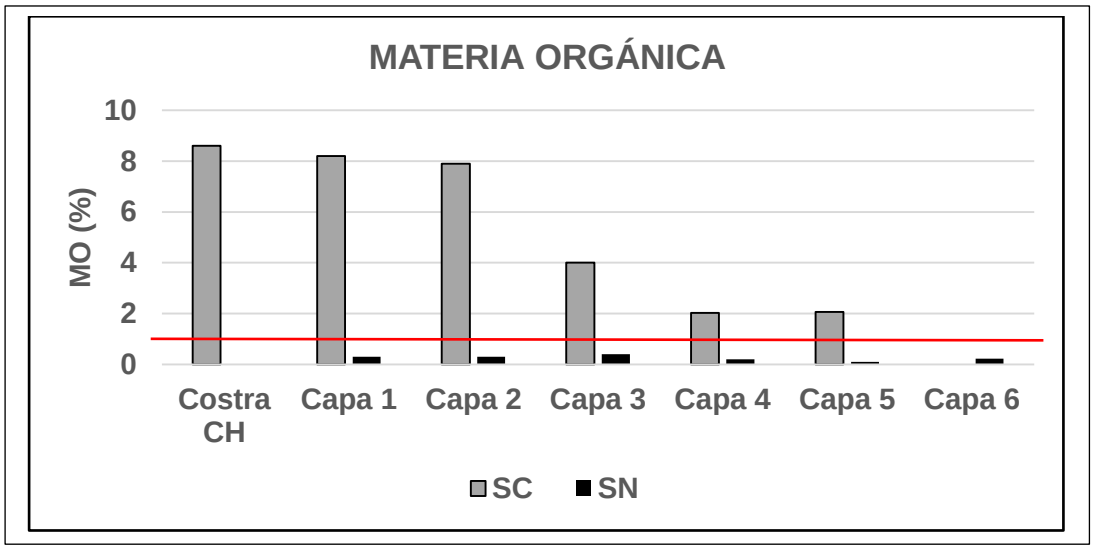

Figura 35. Contenido de materia orgánica (MO) del suelo en SC (suelo contaminado) y SN (suelo natural), la línea roja corresponde a 1% de MO, valor umbral máximo de los suelos naturales del área de estudio.

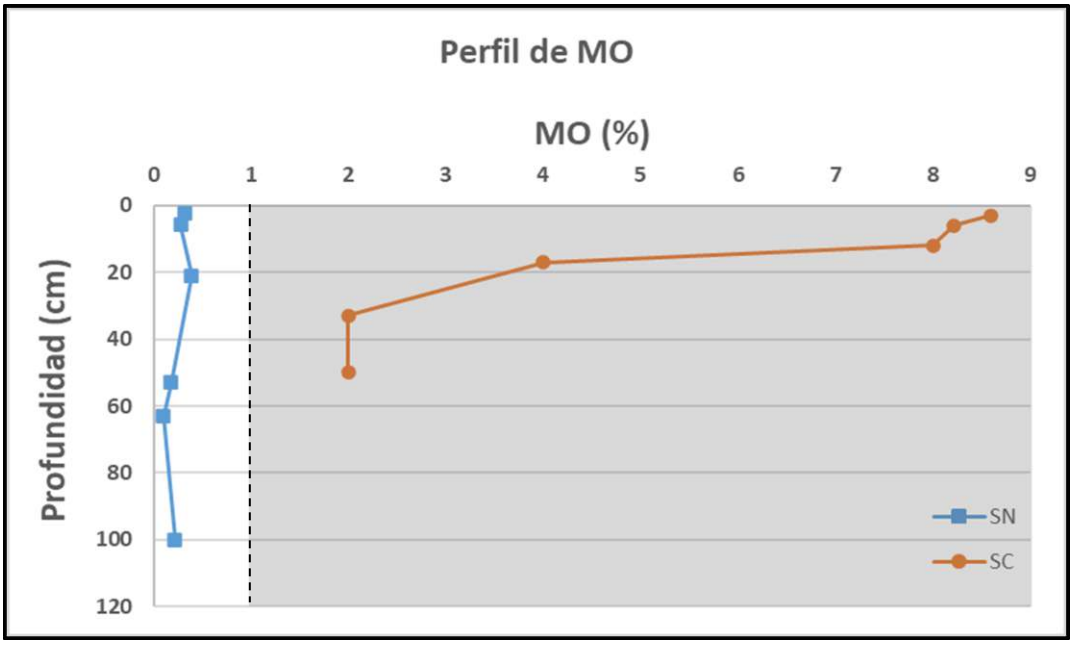

Figura 36. Contenido de MO en perfiles de SN (suelo natural) y SC (suelo contaminado). El área coloreada representa los valores de MO superiores a 1%, umbral máximo correspondiente a los suelos naturales.

El contenido de MO disminuye progresivamente desde la superficie hacia las capas más profundas del perfil en SC. Este comportamiento está claramente asociado al contenido de

HTP, cuya concentración disminuye también con la profundidad. Ambas variables, MO y HTP, mostraron una relación logarítmica con un R^2= 0,91, como ilustra la Figura 37.

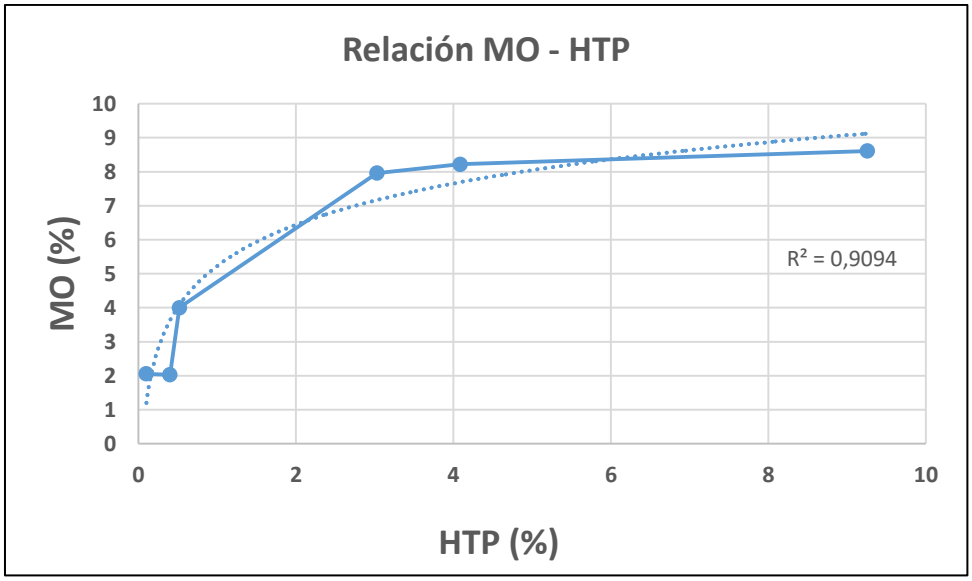

Figura 37. Efecto de HTP sobre la MO del suelo.

Estos resultados coinciden con lo reportado por Martínez y López (2001), quienes concluyeron que la MO fue uno de los parámetros que presentó mayor variación en suelos arcillosos afectados por la contaminación con diferentes tipos y concentraciones de HC.

Coinciden además con los resultados de Castellanos *et al*. (2015) quiénes cotejaron carbono orgánico (CO) y registraron que el CO del suelo fue una de las propiedades más afectadas por los HTP, con un incremento en la capa del suelo más expuesta (0-30 cm), poco más de 5 veces respecto al contenido original, lo cual se explica por la capacidad de adsorción del suelo de sus capilares y por la carga superficial de las arcillas (Martínez y López. 2001).

Sin embargo, es necesario destacar que el aumento de la MO en estos casos no debe interpretarse como un efecto positivo o beneficioso como han indicado algunos autores (Plice. 1948), ya que dicho aumento se debe a material petrogénico, y en cambio puede significar un riesgo ecotóxico (Fan *et al.* 1994).

3.2.3) Efectos de la contaminación con HTP sobre el pH del suelo.

Considerando que la escala de pH es logarítmica, la variación del mismo en una unidad es igual a una variación de la $[H^+]$ 10 veces mayor. Por este motivo las clases de pH poseen

rangos relativamente estrechos. Para caracterizar el pH del suelo se utiliza la siguiente escala (Tabla 5):

Término descriptivo	**Rango de pH**
Ultra ácido	<3,5
Extremadamente ácido	3,5 a 4,4
Muy fuertemente ácido	4,5 a 5,0
Fuertemente ácido	5,1 a 5,5
Moderadamente ácido	5,6 a 6,0
Ligeramente ácido	6,1 a 6,5
Neutro	6,6 a 7,3
Ligeramente alcalino	7,4 a 7,8
Moderadamente alcalino	7,9 a 8,4
Fuertemente alcalino	8,5 a 9,0
Muy fuertemente alcalino	>9,0

Tabla 5. Valores representativos de los diferentes rangos de pH.

En la Tabla 2 podemos apreciar los datos de pH de las muestras superficiales de ambos sitios de estudio. Este parámetro mostró, en SN, una variación desde rangos ligeramente alcalino (mínimos de 7,6) a moderadamente alcalino, con valores promedio de 7,9, mientras que en SC se observaron valores menores de pH, en términos comparativos. La mayoría de los valores de pH para SC estuvieron comprendidos dentro del rango de neutralidad, con un promedio de 7,3 y un valor mínimo registrado de 6,8, es decir 0,6 unidades de pH por debajo de los valores promedio de SN y 0,8 unidades de pH por debajo si comparamos los valores mínimos de ambos sitios. En cuanto a los valores máximos la diferencia es menor con 0,1 unidades de pH por debajo en SC. En términos porcentuales de los valores promedio, la diferencia fue de 7,6 % por debajo del valor de SN. Las Figuras 38 y 39 A y B, muestran gráficos representativos del efecto de la contaminación en el pH del suelo. La Tabla 6 muestra el análisis estadístico realizado.

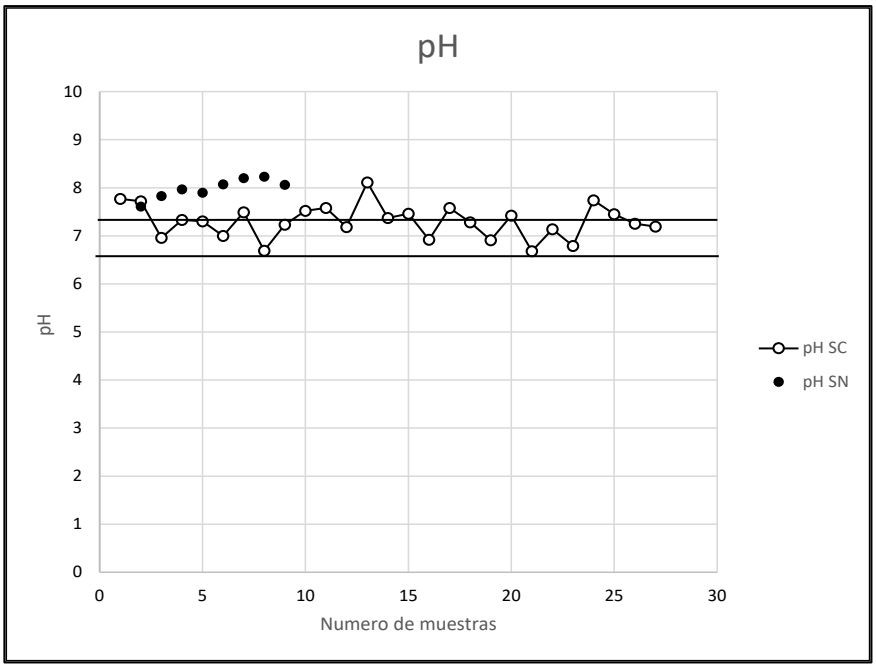

Figura 38. Valores de pH en muestras superficiales de SN (suelo natural) y SC (suelo contaminado). Entre líneas se muestra el rango correspondiente a pH neutro.

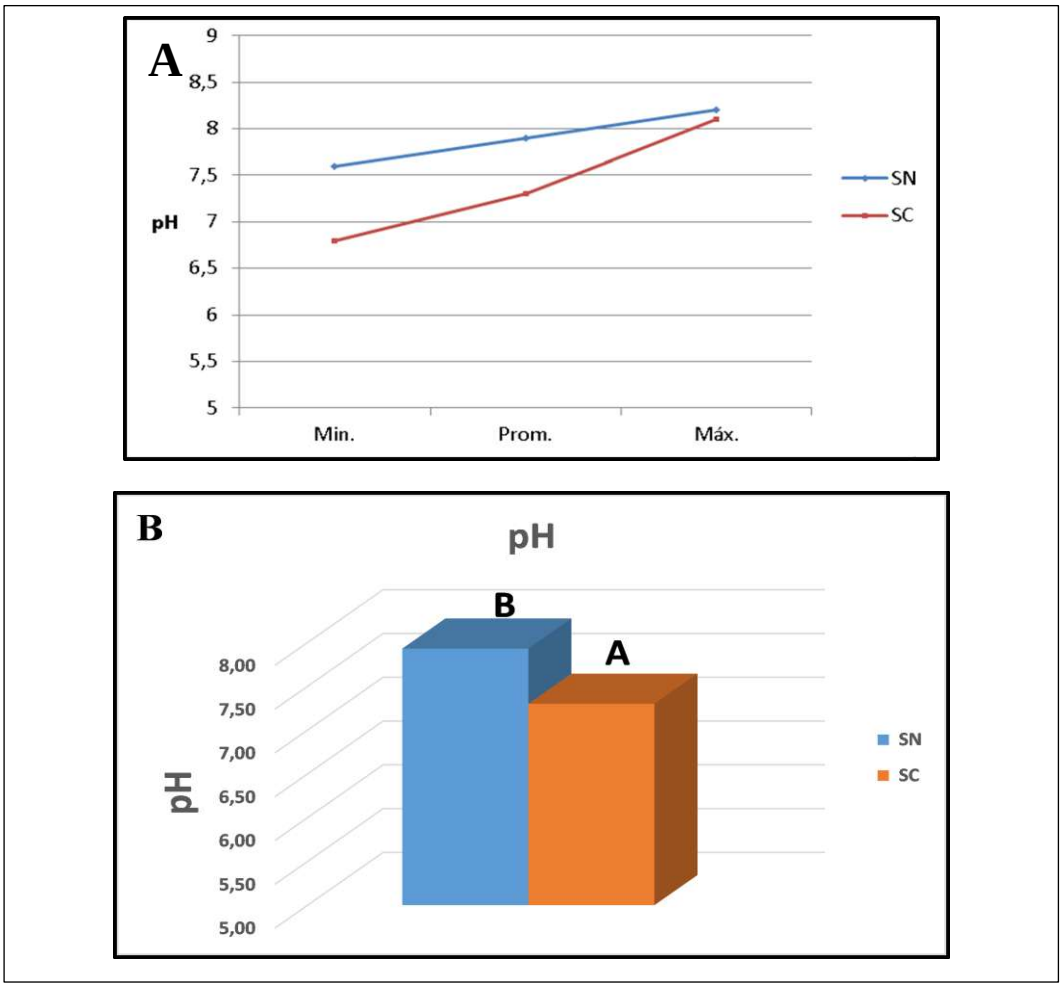

Figura 39. Valores de pH en muestras superficiales de SN (suelo natural) y SC (suelo contaminado). En **A.** valores mínimos, promedio y máximos registrados para ambos sitios de estudio. En **B.** valores promedio de pH en ambos suelos.

Prueba de Kruskal Wallis

Variable	Tratamiento	N	Medias	D.E.	Medianas	H	p
pH	Contaminado	27	7.30	0.35	7.30	16.98	<0.0001
pH	Control	10	7.93	0.21	7.94		

Trat.	Ranks	
Contaminado	14.54	A
Control	31.05	B

Medias con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0.05)

Tabla 6. Análisis estadístico realizado a los datos correspondientes de pH para ambos sitios.

Los resultados de este trabajo coinciden, en general, con los reportados por otros autores. Por ejemplo, Zamora *et al.* (2012), encontraron una disminución de pH en los suelos arcillosos contaminados, luego de 120 días posteriores a la contaminación (valores de pH del suelo control 6,49 y para el suelo contaminado 5,81), es decir con un tiempo mucho menor de efecto acumulado de contaminación que el evaluado en este trabajo. Del mismo modo Castellanos *et al*. (2015), quienes evaluaron el efecto de los HC sobre suelos urbanos en Maicao, Colombia, de texturas franco arcillosas, reportaron que el pH mostró una ligera disminución (3,5 % en la primera capa; 4,9 % en la segunda capa). Según los autores la disminución en los valores de pH concuerda con lo encontrado en otros estudios (Caravaca y Roldán. 2003; de la Garza *et al.* 2008), los cuales señalan que la presencia de HC en suelos arenosos facilita la oxidación de las cadenas carbonadas por parte de los microorganismos. A su vez, los autores explican que, en el proceso de biodegradación, se produce la liberación de ácidos grasos y compuestos de cadena larga que se comportan como ácidos débiles.

En este sentido, cabe destacar que la remoción natural de estos contaminantes (HTP) evidentemente es extremadamente lenta/nula en las condiciones de suelo que se generan a partir de eventos de contaminación como los producidos en el sitio de estudio. Por un lado, los suelos naturales poseen muy baja actividad de microorganismos por la limitación climática y el bajo contenido de MO. Por otro lado, descontando que la contaminación pudo ocasionar una disminución sustancial de la biodiversidad natural, las condiciones para la biodegradación se vuelven aún más desfavorables como consecuencia de la formación de una costra superficial de HC que afecta negativamente no sólo la infiltración de agua al suelo sino también el intercambio gaseoso, generando condiciones anaeróbicas permanentes.

En cambio, Martínez y López (2001), no hallaron variación significativa en el pH del suelo contaminado, independientemente del tipo y concentración de HC.

Douglas *et al*. (2018a) evaluaron diferentes propiedades del suelo y concentración de HC en muestras superficiales, en tres sitios contaminados en el sureste de Nigeria y no hallaron relación significativa entre la concentración de HTP y el pH del suelo. Los autores realizaron estas mediciones en condiciones controladas, sin especificaciones de tiempo.
Finalmente, es interesante destacar que los valores de pH de SC, aunque menores respecto a los de SN, se encuentran comprendidos entre 6 y 8, un rango propicio para aplicar tecnologías de limpieza como biorremediación.

3.2.4) Efectos de la contaminación con HTP sobre la CIC del suelo.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una propiedad del suelo asociada a los componentes coloidales orgánicos e inorgánicos; depende entonces, del contenido y tipo de materia orgánica y arcillas.
Este parámetro varió entre 8,1 y 17 $cmol^+$/kg en SN, como podemos apreciar en la Tabla 1. Los mayores valores corresponden a aquellas capas de texturas más finas, con porcentajes de arcilla que alcanzan a 24%. Los valores extremadamente bajos de MO que se registraron en SN indican lógicamente que la MO tiene muy poca influencia en la CIC del suelo y en cambio serían los componentes inorgánicos los principales responsables de estos valores de CIC.
En SC, este parámetro mostró valores similares a SN, también asociados los valores más altos, de 16,3 cmol+/kg a mayores contenidos porcentuales de arcilla, 20% (Figura 40).

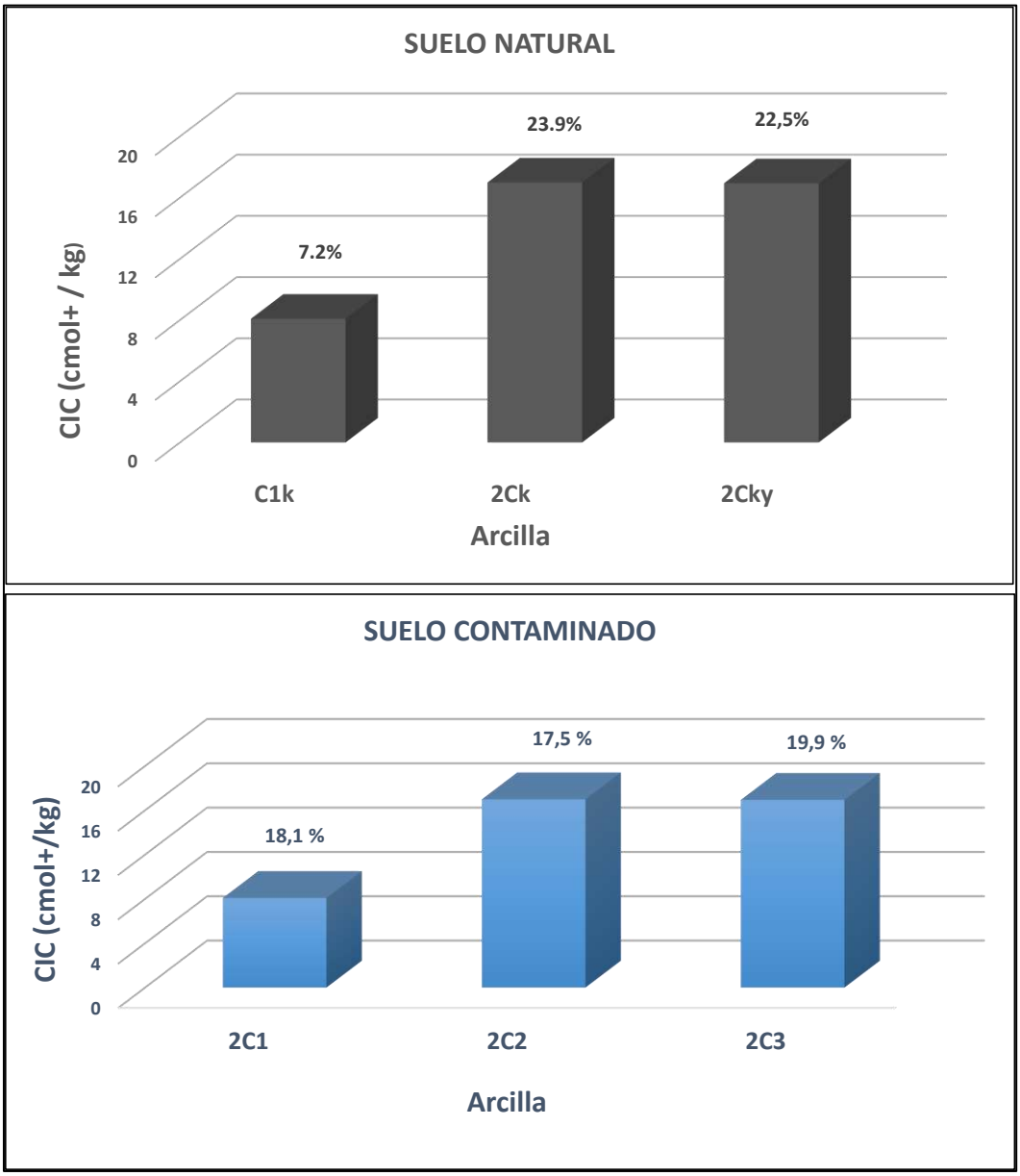

Figura 40. Relación entre CIC y contenido de arcilla en ambos sitios de estudio.

Ambos parámetros (CIC y % arcilla) presentaron una relación lineal positiva (R^2 = 0.99 en SN y 0.92 considerando ambos suelos y si se excluye la capa 2C1 de SC con elevado contenido de HTP), como se observa en la Figura 41.

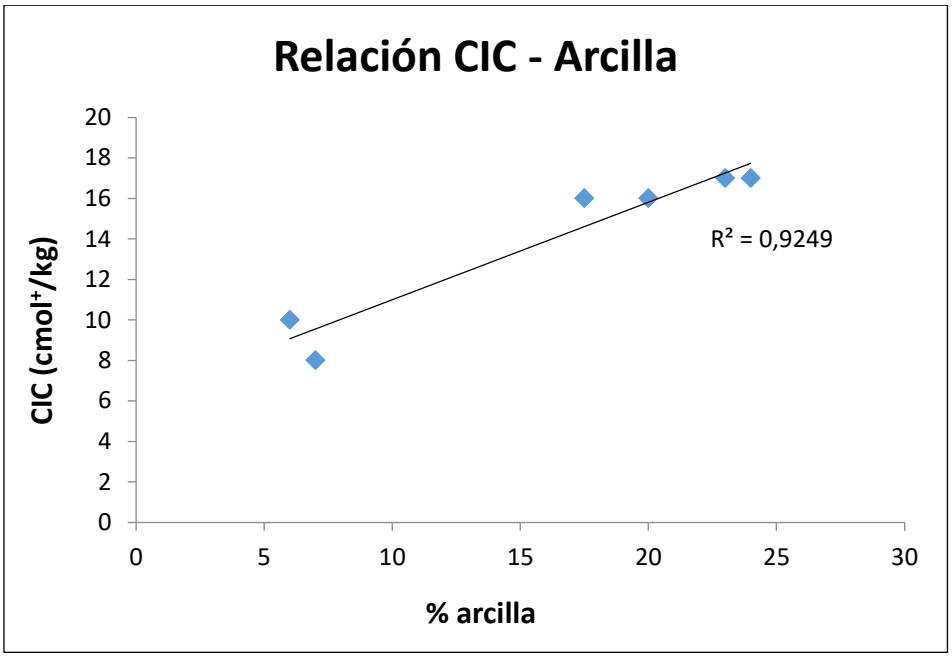

Figura 41. Relación lineal entre los parámetros CIC y % de Arcilla.

Sobre esta base, si bien se desconoce el tipo de arcillas presente en los suelos, se puede asumir que no habría cambios mineralógicos de arcillas entre capas y que las mismas serían de bajo a moderado aporte a la CIC, excepto en la capa $2C_1$, en la que similares contenidos de arcilla se asocian a valores muy inferiores de CIC, en términos comparativos con las restantes capas de ambos perfiles (Tabla 1). Esto se podría explicar planteando una diferencia mineralógica de las arcillas en la capa $2C_1$ de SC por la posible influencia de los HTP sobre la disminución de la CIC, como han planteado otros autores, quedaría sin efecto debido a que las capas $2C_1$ y $2C_2$ presentan similares contenidos de HTP (4 y 4 %) aunque contrastantes valores de CIC (7,5 y 16 cmol+/Kg); además la capa $2C_3$ presenta similares contenidos de arcilla y CIC que la capa $2C_2$ pero inferiores contenidos de HTP. Estudios mineralógicos podrían ayudar a explicar estos resultados.

En resumen, no se encontró relación evidente entre la concentración de HTP y la CIC del suelo.

Estos resultados difieren con los indicados por otros autores que hallaron disminuciones significativas en la CIC de suelos contaminados (Zamora *et al*. 2012; Castellanos *et al.* 2015). Según Zamora *et al*. (2012), la CIC disminuye debido a que los HTP interfieren en los sitios de intercambio de cationes y en las interacciones electrostáticas. En su investigación también mencionan que el porcentaje de saturación con aluminio se incrementó en presencia de hidrocarburos, lo cual se asocia con la disminución de la CIC y del pH. Observaron también que a los 120 días de iniciado el ensayo el porcentaje de

aceites y grasas disminuyó significativamente, lo que sugiere que los microorganismos utilizaron los HTP como fuente de carbono y energía, es decir, durante la incubación se produjo un proceso de biodegradación del contaminante, lo cual permitió la disminución de su concentración en casi 2 %.

Castellanos *et al*. (2015) señalaron que la CIC fue una de las propiedades del suelo más afectadas por los HTP. Los autores, observaron valores más bajos de CIC en los suelos contaminados, que afectaron incluso a la capa de suelo más profunda estudiada (30-60 cm). Esto se explica por la posible adhesión de los HTP a las partículas del suelo, interfiriendo así en la interacción con los cationes intercambiables y provocando su disminución.

Por otro lado, Martínez y López (2001), concluyeron que los HC analizados no causaron una tendencia definida, ya que observaron valores de CIC que aumentaron y disminuyeron de manera irregular independientemente de los HC contenidos. No obstante, cabe aclarar que estos autores trabajaron con muestras y ensayos controlados en laboratorio.

Por último, es oportuno destacar que, a pesar de las diferencias de MO registradas entre ambos sitios, no se observó un efecto sobre la CIC, confirmando que la MO determinada en SC corresponde a material de origen petrogénico, no humificado.

3.2.5) Efectos de la contaminación con HTP sobre la textura del suelo.

Los suelos estudiados corresponden a Aridisoles gypsicos, típicos de ambientes áridos semidesérticos, que se caracterizan por una escasa diferenciación de horizontes, muy poco desarrollo de los mismos y muy baja concentración de MO en superficie, con epipedones ócricos. Los perfiles de suelo de ambos sitios estudiados arrojaron resultados en las clases texturales muy variables, tanto dentro del perfil como entre perfiles, que van desde clases arenosas a franco arcillo limosas, tal como puede apreciarse en la Tabla 1. Esta situación es particularmente notable en SC, donde cada estrato del perfil de suelo tiene una clase textural diferente. En los SN, podrían diferenciarse dos sectores del perfil en base a la textura, uno superficial hasta 21 cm, que incluye el horizonte vesicular y los estratos inmediatamente por debajo ($C1_k$, $2C_k$ y $2C_{ky}$) y otro desde 21 cm a la base del perfil. En el primero se observa una disminución gradual del contenido de arena desde la superficie, con variaciones entre 76 % y 60 %, y contenidos similares de limo (17 %). En el segundo sector se observa un incremento abrupto de la fracción arena, a valores de alrededor de 90 % sugiriendo en principio la falta de asociación genética entre los estratos de ambos

sectores. Tal como se observó en el campo, este límite se vinculó con una discontinuidad. En SC, si bien se observó un comportamiento similar de los contenidos de arena con la profundidad, los valores registrados fueron menores (58 % a 30 %) en los primeros 17 cm. Por otro lado, a diferencia de los SN, en este sector superior el limo registró un aumento con la profundidad (24 % - 50 %), mientras que la fracción arcilla no mostró cambios con la profundidad. Por debajo de los 17 cm, al igual que en los SN un aumento abrupto en los contenidos de arena, sugieren una discontinuidad. Como se mencionó anteriormente en el apartado 3.1.1 otros rasgos morfológicos como la estructura y la disposición de una delgada capa de rodados en la base del estrato, se suman al cambio textural abrupto para indicar esta discontinuidad principal. La Figura 42 muestra la variación de las fracciones texturales con la profundidad en ambos sitios.

Esta característica es propia de la alta variación espacial de los suelos del área de estudio, desarrollados en planicies aluviales de ríos meandrosos, y asociados a unidades cartográficas de tipo Complejos.

No obstante la influencia de la variabilidad espacial de los suelos mencionada puede analizarse la influencia potencial de los HTP en la textura como han propuesto varios autores.

De manera general, Martínez y López (2001) observaron que los valores de arena tienden a aumentar y los de arcilla a disminuir en presencia de diésel y combustóleo, en tanto que los limos permanecen sin variación importante independientemente de su concentración. Particularmente cuando el suelo está altamente contaminado con combustóleo (150.000 mg/kg) la relación fue significativa, las partículas de arcilla disminuyen y los valores de arena aumentan marcadamente, mientras que el limo presenta muy poca variación aún en concentración alta de este hidrocarburo. Estos autores interpretan que las partículas más pequeñas (arcillas) absorben los contaminantes a través de interacciones electrostáticas del tipo fuerzas de Van der Waals, puentes de hidrógeno, puentes de agua y puentes catiónicos provocando efectos en la velocidad de sedimentación de las mismas establecidas en la Ley de Stokes, y en la densidad de la suspensión, principios de base de la determinación textural. Cabe aclarar que, para la determinación textural, los autores utilizaron el método de Bouyoucos, que no exige pre tratamiento alguno, es decir por ejemplo no se elimina MO. En cambio otras técnicas como la Pipeta de Robinson, utilizada en el presente trabajo, requieren la eliminación previa de MO (en este caso se incluirían a los HTP presentes en la muestra). De esta manera que no es posible esperar un cambio textural debido al efecto provocado por los HTP.

Otros autores como Castellanos *et al*. (2015) y Douglas *et al*. (2018a), en cambio no observaron diferencias significativas entre la composición granulométrica (arenas, arcillas y limos) y la contaminación con HTP. Aunque cabe aclarar que Douglas *et al*. (2018a) utilizaron la técnica cualitativa de determinación de textura al tacto, mientras que Castellanos *et al*. (2015) usaron al igual que Martínez y López (2001) la técnica de Bouyoucos.

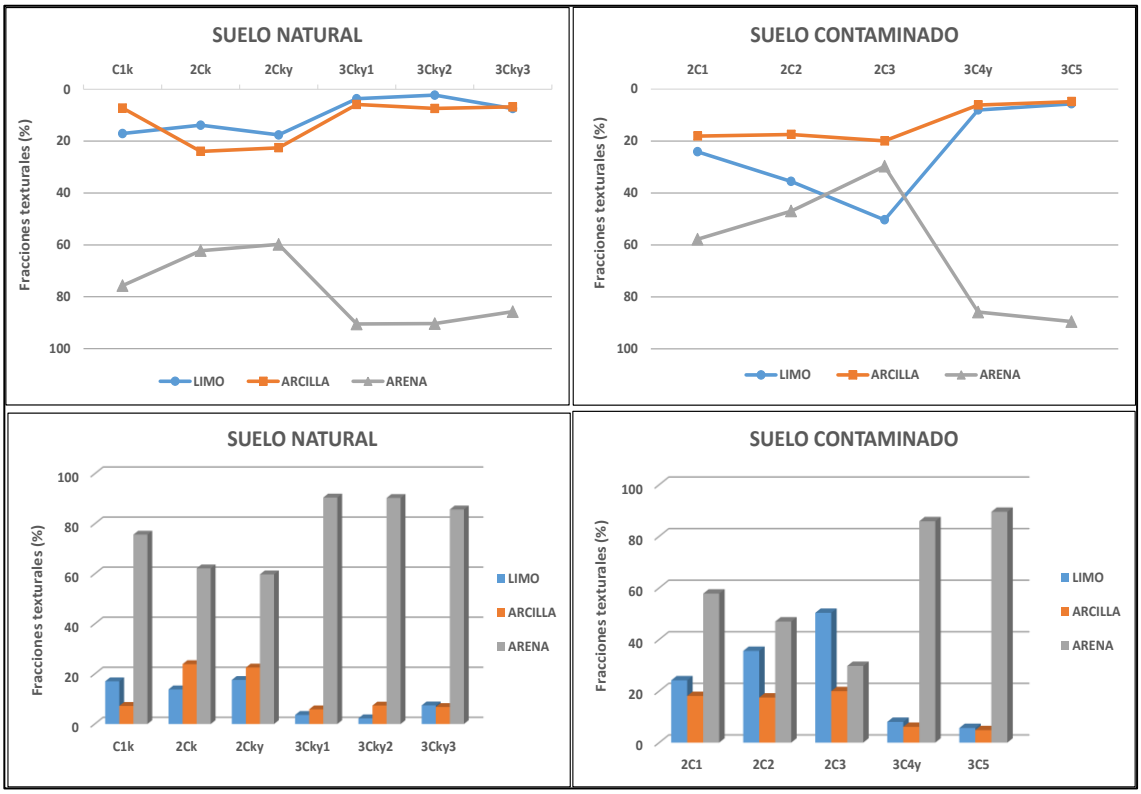

Figura 42. Variación de las fracciones texturales con la profundidad en ambos perfiles de suelo.

3.2.6) Efectos de la contaminación con HTP sobre la humedad del suelo.

La humedad del suelo se cuantificó en las muestras superficiales (0-15 cm) en ambos sitios. Los resultados se observan en la Tabla 2 y Figura 43. Como puede observarse, en promedio la humedad actual de los SC fue más baja (5,11 %) respecto a la de los SN (7,12 %). Tomando los valores promedio, la expresión porcentual de esta diferencia alcanza un 28 %.

El menor contenido de agua en el suelo contaminado podría atribuirse al efecto de impermeabilización que causan los HC sobre las partículas del suelo, tal como concluyeron

Castellanos *et al*. (2015), quienes reportaron una disminución en la retención de humedad del suelo por efecto de los vertimientos de HTP, especialmente en la primera capa del suelo, donde registraron disminuciones del 23 %.

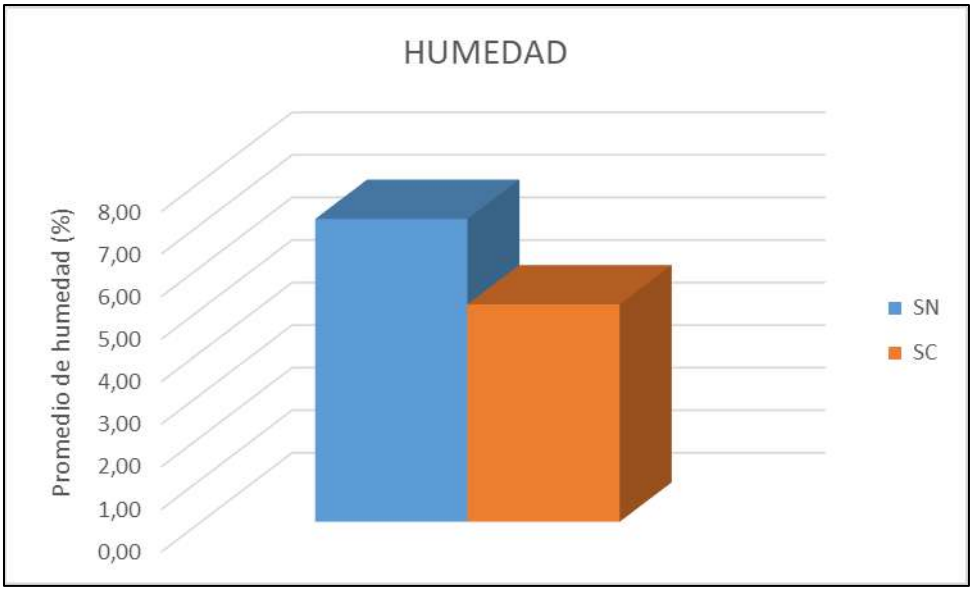

Figura 43. Valores promedio de humedad en SC y SN.

Según Castellanos *et al*. (2015), esta disminución se debe al efecto impermeabilizante que causan los HTP sobre las partículas del suelo, principalmente de la fracción arcilla, por efecto de las características poco polares de sus moléculas, ya que fluidos no acuosos como los HTP pueden quedar atrapados por estas partículas, al tener mayor área superficial, formando manchas dentro de las zonas insaturadas por algún tiempo. De este modo, los sitios donde usualmente se encontraría el agua son ocupados por los HTP sin carga, poco polares, provocando la impermeabilización e hidrofobicidad del suelo (Schwille. 1981, citado por Castellanos *et al*., 2015). Al respecto, este proceso parece efectivamente producirse ya que los contenidos de humedad actual de las muestras superficiales presentaron una relación inversa con los contenidos de HTP (R^2= 0.62).

3.2.7) Efectos de la contaminación con HTP sobre la CE del suelo.

Los valores de CE (0 - 15 cm) fueron muy altos en ambos tratamientos, también caracterizados por una alta variabilidad. (Tabla 2).

Asumiendo un umbral de 4 dS/m, utilizado para diferenciar suelos salinos de no salinos, el 50% de las muestras superficiales de los SN superaron este valor, clasificando como suelo

salino, mientras que en los SC el 80% de las muestras analizadas alcanzó esta clasificación. Estos resultados se observan claramente en la Figura 44 y muestran que el aumento relativo de la CE en SC podría asociarse a un efecto atribuible a la contaminación con HC, como indicaron otros autores. Por ejemplo, Martínez y López. (2001) encontraron una ligera tendencia de aumento de la CE del suelo cuando el contaminante evaluado fue gasolina (en concentraciones de 100 a 150.000 mg/kg y siete días de reposo de las muestras para favorecer la adsorción de los HC en las partículas del suelo), aunque dichas diferencias no fueron significativas.

Zamora *et al*. (2012) reportaron un aumento significativo de la CE sobre muestras controladas en condiciones de laboratorio, durante el primer día de la experiencia, atribuido, entre otros, a la actividad biológica durante la descomposición de materia orgánica y procesos redox, pero luego disminuyó a los 120 días.

Por otra parte, Castellanos *et al.* (2015) en su trabajo de investigación sobre suelos urbanos de Colombia, tampoco encontraron diferencias significativas entre CE y HTP, aunque no hacen mención respecto a la antigüedad de la contaminación.

Cabe aclarar que, a diferencia de los suelos estudiados en el presente trabajo, los autores citados, estudiaron suelos no salinos, que no pertenecen a ambientes áridos y algunos de ellos ricos en MO.

Es evidente que la CE demuestra ser una propiedad muy sensible a las condiciones y características de estudio en las cuales se llevan a cabo los análisis, tales como tipo de HC, concentración del mismo, tiempo de contacto del suelo con el HC, tipo de suelo, naturaleza de la muestra (natural o de laboratorio). Estos parámetros, no son similares en todos los estudios y posiblemente influyen en los diferentes resultados obtenidos.

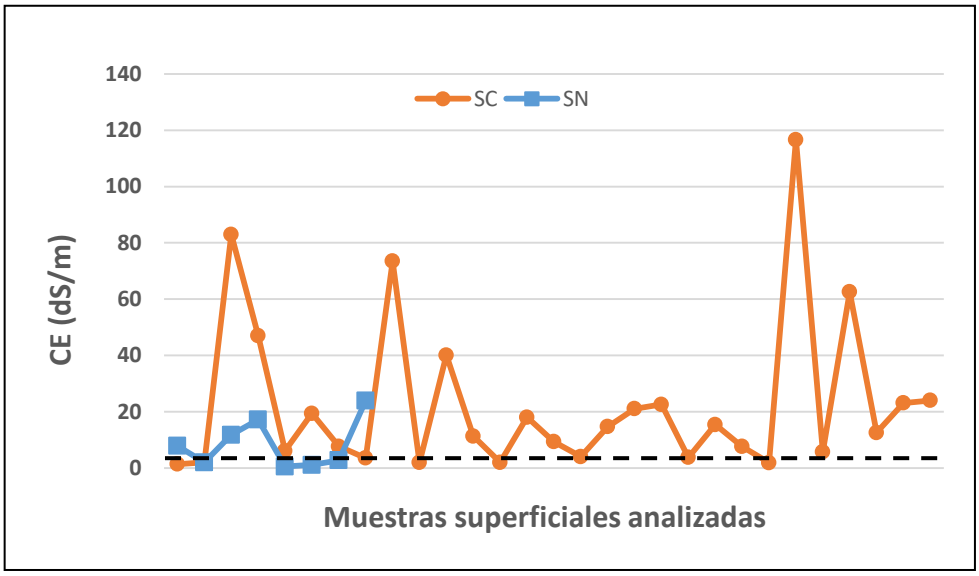

Figura 44. CE en ambos sitios de estudio (SC: suelo contaminado y SN: suelo natural). La línea cortada de color negro se encuentra indicando el umbral de 4 dS/m.

3.2.8) Discusión general

Los resultados obtenidos en el presente trabajo, sobre el efecto que causa la contaminación con HTP sobre las propiedades fisicoquímicas del suelo, coinciden de manera general con los autores anteriormente citados, respecto fundamentalmente al aumento de MO y disminución de pH. Aunque debe mencionarse que las condiciones de evaluación de su efecto han sido en la mayoría de los casos diferentes a las de este estudio.

Es decir, es difícil poder comparar los resultados de este trabajo con los publicados en otros sitios analizados debido fundamentalmente al tipo y concentración de contaminante. Ninguno de los trabajos citados ha evaluado específicamente petróleo crudo como contaminante. Por otro lado el tiempo acumulado de contaminación es otro factor a considerar. En el caso del presente estudio se trata de contaminación asociada a antiguos pasivos ambientales en un área hidrocarburífera de cerca de 50 años de producción, por lo tanto, se trata de contaminación evaluada a largo plazo.

3.3) Espectroscopía infrarroja cercana (NIR)

En esta sección se hace referencia al análisis de la técnica para la detección y cuantificación de HTP, y a las diferentes etapas necesarias para poder realizar las mediciones correspondientes.

3.3.1) Evaluación espectral y análisis exploratorio

Se realizó una inspección visual de los espectros NIR de las muestras de SN y SC. En la Figura 45.A se muestran los espectros NIR de las muestras utilizadas en este estudio. Se puede observar que el perfil de las muestras de los SN en algunos casos es similar al del SC, sin embargo, se observa un desplazamiento de la línea base entre ambos grupos. Por otra parte, otras muestras de SC presentan un espectro diferente al resto, que coinciden con aquellas muestras con mayor concentración de HTP (>2 %). En la Figura 45.B se muestra el perfil espectral de las muestras luego de haber aplicado SNV y la 1º derivada, la combinación de ambos tratamientos proporcionó los mejores resultados, que se expone en las marcadas diferencias espectrales entre ambos conjuntos de datos.

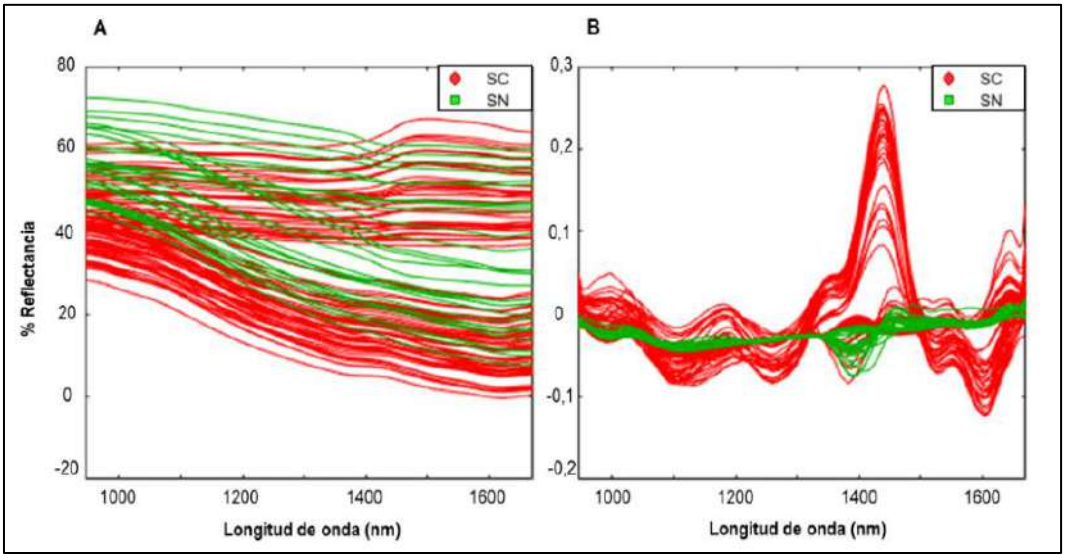

Figura 45. Espectros NIR de las muestras de suelo contaminado (rojo) y suelo natural (verde) (A) sin pretratamiento y (B) luego de aplicar SNV y la 1º derivada.

Para el análisis exploratorio de los datos se realizó un PCA, el cual se aplicó a la matriz de datos de 129x128 formada por los espectros NIR (128 longitudes de onda) correspondientes a las muestras de SN y SC (43 muestras). Así, el primer paso fue evaluar aquellos valores atípicos y eliminarlos previo a continuar con el análisis. En la Figura 46.A

se puede observar el error cuadrático medio (RMSE) o error típico para el conjunto de validación (RMSEV) y para la validación cruzada (RMSECV) para los componentes principales (PCs). A partir de 6 PC se puede observar que el error comienza a ser mínimo y constante, sin embargo, los 3 primeros PC ya explican más del 99% de la variabilidad de las muestras. En la Figura 46.B se puede observar el gráfico tridimensional de *scores* de los tres primeros PCs, a partir del cual se puede ver la clara diferenciación de ambos conjuntos de muestras a lo largo del primer PC que explica el 95% de la varianza de los datos. Por otra parte, PC2 y PC3, explicando el 3,4% y 0,5%, respectivamente, están asociados a la variabilidad existente dentro del grupo de los SC, lo cual puede deberse principalmente a las diferentes concentraciones de HTP que contienen las muestras. La Figura 46.C muestra el gráfico de los *loadings* para las tres primeras PCs de la matriz en estudio. A partir de esta información fue posible determinar el rango de longitudes de onda en el cual se pueden encontrar las mayores diferencias entre ambos conjuntos de muestras.

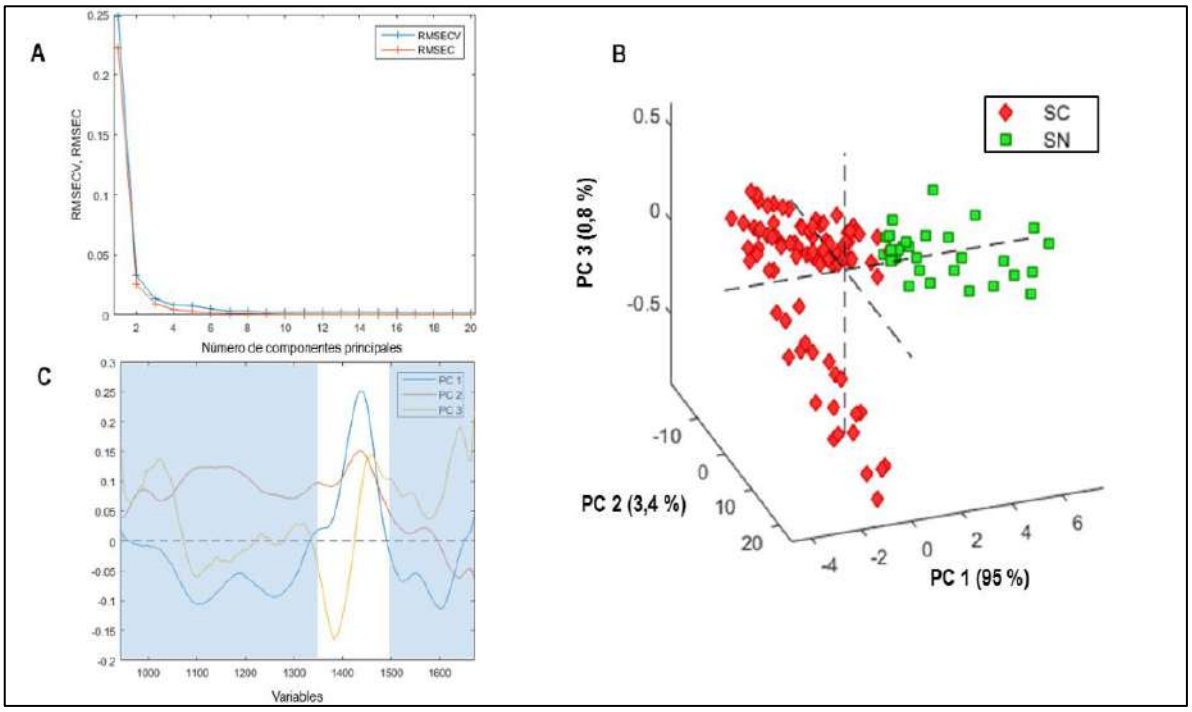

Figura 46. (A) Raíz cuadrada del error cuadrático medio (RMSE) para el conjunto de validación (RMSEV) y para la validación cruzada (RMSECV) en función del número de PCs (B) Scores y (C) Loadings de los tres primeros componentes principales del PCA.

Así, los *loadings* revelaron que existen diferencias a lo largo de toda la región espectral estudiada. Sin embargo, las mayores diferencias se observaron en el rango de 1350 nm a 1500 nm. De acuerdo con lo expresado por Okparanma *et al.* (2014), la banda en el infrarrojo cercano a 1417 nm se corresponde con estructuras aromáticas en los

hidrocarburos presentes en los suelos. Esta banda se observó en las muestras de los SC, pero no en las muestras de los SN. A partir de este análisis exploratorio, se han podido evidenciar diferencias y similitudes entre los SN y SC, probablemente debido a las diferentes proporciones y composiciones de los HTP que forman parte de los SC. Por este motivo, se continuó con un análisis clasificatorio.

3.3.2) Clasificación de las muestras de suelos

Con la finalidad de encontrar un modelo que permita clasificar las muestras de SN y SC se realizó un PLS-DA. Para ello, el conjunto de muestras fue aleatoriamente dividido en un conjunto de entrenamiento (CE – 84 muestras) y un conjunto de predicción (CP - 36 muestras). El modelo PLS-DA se desarrolló sobre el CE y se validó con el CP, utilizando el rango de variables seleccionado en el PCA, correspondiente a la región espectral entre 1350 nm y 1500 nm. La Figura 47 muestra las respuestas calculadas estandarizadas para cada muestra, luego de aplicar el PLS-DA y establecerse el límite de la clasificación. A partir de esta figura se puede observar que 4 muestras de SC parecen estar mal clasificadas, y 2 de ellas se encuentran sobre el límite en una situación dudosa de la clase a la que pertenecen.

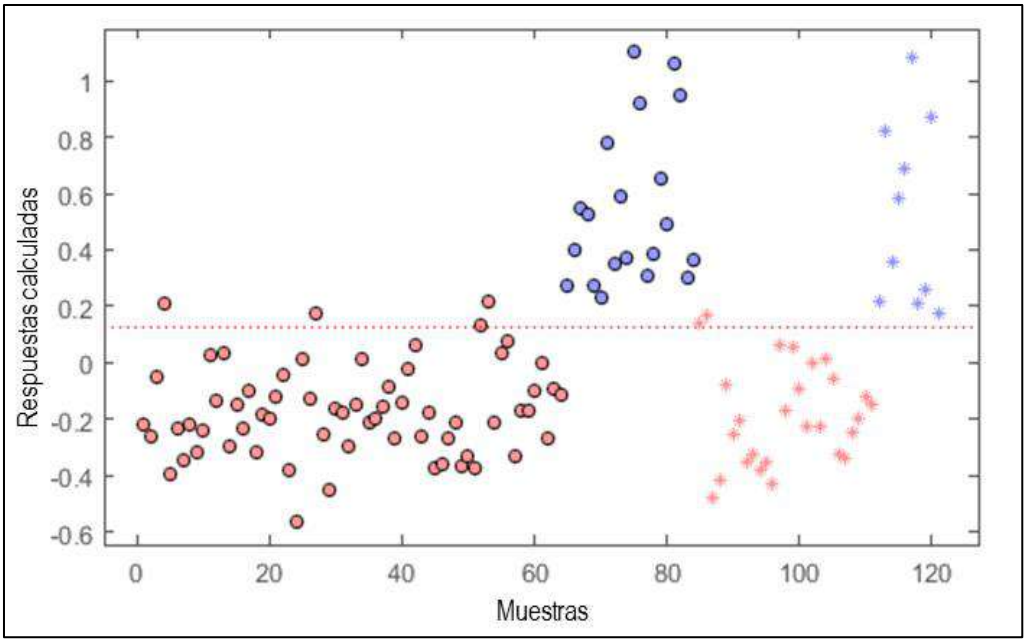

Figura 47. Respuestas calculadas estandarizadas por el modelo PLSR para el CE (círculos) y CP (asteriscos) para cada una de las muestras: SN (azul) y SC (rojo), en línea punteada se indica el límite para cada clase.

Es por ello que considerar los resultados numéricos a través de la matriz de confusión es eventualmente necesario para establecer la cantidad de muestras correctas o incorrectamente clasificadas. En la Tabla 7 se encuentra la tasa de error de la clasificación para cada clase para los CE y CP de las muestras de suelos. El modelo PLS-DA produjo una tasa global de clasificación correcta de 95,2% y 94,4% para los CE y CP respectivamente.

	CONJUNTO DE ENTRENAMIENTO			CONJUNTO DE PREDICCIÓN		
Real/Predicho	Clase SN	Clase SN	%Error	Clase SN	Clase SN	%Error
Clase SN	20	0	0	10	0	0
Clase SC	4	60	6,25	2	24	7,77

Tabla 7. Matriz de confusión obtenida mediante el PLS-DA con las tasas de error correspondiente a cada clase.

3.3.3) Predicción del contenido de HTP por NIRS

Una vez que el modelo de clasificación puede ser implementado para predecir las muestras que están contaminadas, el próximo paso es conocer la concentración exacta de HTP que contienen dichas muestras. Para ello, y a partir del conjunto de muestras de SC se desarrolló un modelo de calibración aplicando una PLSR. El conjunto de muestras de SC (33 muestras) se dividió aleatoriamente en un conjunto de calibración (CC - 17 muestras) y un conjunto de validación (CV – 16 muestras) y se empleó para el análisis las medidas triplicadas. PLSR se aplicó al CC obteniendo a partir de 5 variables latentes un R^2 = 0,954 y un RMSEC = 0,357, indicando un excelente ajuste del modelo (Figura 48).

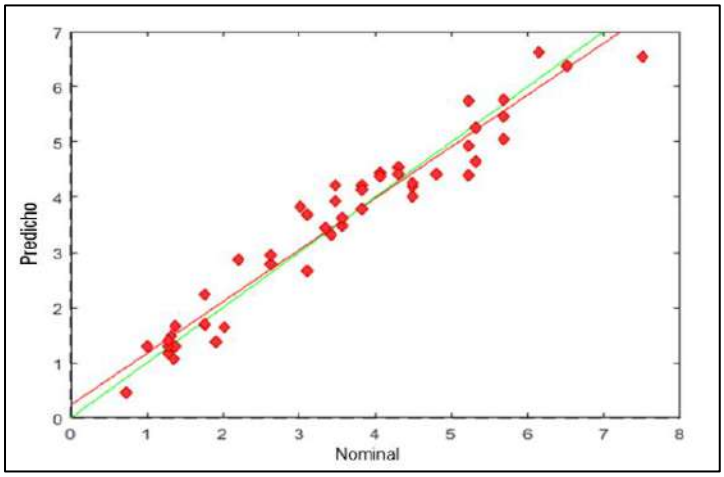

Figura 48. Concentraciones predichas en función de los valores nominales de HTP en %, desarrollados por PLSR con los espectros NIR de 25 muestras de suelos contaminados por duplicado y pre-procesados mediante SNV+1°derivada.

Una vez calibrado el modelo, se realizó la validación del mismo a través de la predicción de la concentración del analito (concentración de HTP, en este caso) en muestras del CV. En la Tabla 8 se comparan el valor verdadero determinado por el procedimiento estándar (nominal) y el valor estimado calculado por el modelo (predicho). Así, el modelo fue capaz de predecir muestras con error menor a 15% a concentraciones mayores a 1.2 %.

	Nominal	Predicho
HTP_1	1,32	1,21(0,13)
HTP_2	1,37	1,27(0,09)
HTP_3	5,69	5,79(0,05)
HTP_6	3,35	3,40(0,12)
HTP_7	1,77	1,66(0,07)
HTP_8	3,82	3,79(0,15)
HTP_9	4,3	4,31(0,03)
HTP_11	4,06	4,28(0,15)
HTP_12	1,28	1,23(0,06)
HTP_14	6,52	6,45(0,09)
HTP_20	3,1	3,31(0,12)
HTP_21	3,42	3,36(0,08)
HTP_23	2,63	2,77(0,06)
HTP_27	5,32	5,24(0,06)
HTP_32	3,57	3,46(0,10)
HTP_33	4,49	4,23(0,15)

Tabla 8. Concentraciones nominales y predichas por el modelo del conjunto de predicción. Entre paréntesis se indica la desviación estándar de las mediciones por triplicado

3.3.4) Discusión general

Los resultados obtenidos en este trabajo en cuanto al comportamiento y predicción de la concentración de HTP utilizando NIR coinciden, en general, con lo reportados por otros autores como Okparanma *et al.* (2014) y Douglas *et al*. (2018 a y b), aunque debe mencionarse que estos trabajaron con rangos de medición más amplios a los del presente trabajo, y con diferentes contaminantes y concentraciones. Sin embargo, en los que respecta al objetivo y alcance del presente trabajo, los resultados concuerdan con todos ellos.

Se destaca que los resultados obtenidos en esta Tesis constituyen a los primeros ensayos de aplicación de esta metodología indirecta para la detección y cuantificación de HTP en suelos. Estos resultados preliminares, constituyen un aporte totalmente original al

conocimiento actual y sirven de base para el desarrollo de futuras investigaciones. Sería necesario en futuras investigaciones, incrementar el número de muestras analizadas con el fin de afianzar la metodología y de hallar correlaciones con métodos analíticos.

4. CONCLUSIONES

Se comprobó que en el sitio de estudio la contaminación con HTP afectó al suelo principalmente en las capas superficiales.

Tomando como base los valores máximos de HTP aceptables en suelos (2 %) establecidos en la norma provincial vigente, se concluye que en el perfil de SC se superaron este valor hasta 5 veces en los primeros 3-4 cm hasta 2 veces entre 4 y 7 cm y hasta 1,5 veces entre 7 y 12 cm. A mayores profundidades la contaminación con HTP, está por debajo del máximo aceptable, aunque registró valores de 0,5% hasta 33 cm de profundidad. El perfil de contaminación del suelo obtenido en este estudio podría variar en función de cambios en la textura y estructura superficial y subsuperficial del suelo favoreciendo la percolación de los HTP.

Respecto al efecto de la contaminación sobre las propiedades del suelo, y considerando las de SN como valores de referencia, los resultados del presente trabajo, permiten concluir que la contaminación con HC, evaluada en pasivos ambientales, produjo cambios en las propiedades fisicoquímicas del suelo, alterando su condición natural:

- El principal parámetro afectado, fue el contenido de MO, no sólo en los niveles superficiales sino también en estratos más profundos del suelo. Se comprobó que la MO superó 25 veces el valor natural en los primeros 15 cm del suelo e inclusive a 50 cm de profundidad, llegó a superar hasta 10 veces los niveles naturales. Claramente la variación de este parámetro estuvo relacionada con la concentración de HTP.
- En muestras superficiales, el pH del suelo disminuyó como consecuencia de la contaminación, pasando de rangos de ligero a moderadamente alcalinos en los SN a neutros en los SC.
- La humedad actual mostró valores comparativamente menores en los SC, con una relación inversamente proporcional con el contenido de HTP.

- La CIC, en cambio, mostró valores similares entre ambos sitios a lo largo de todo el perfil, por lo que no se comprobó efecto de la contaminación sobre esta propiedad.
- La CE no mostró una tendencia clara entre los sitios, ambos con valores altos. En SC, la mayor proporción de muestras tuvo valores de CE mayores a 4 dS/m.

Por lo tanto la hipótesis general "la contaminación con HC produce modificaciones en las propiendas fisicoquímicas del suelo" pudo ser comprobada en los parámetros de MO, pH y humedad. En estos casos, la hipótesis general no puede ser rechazada por lo que se acepta su veracidad, y se proponen como principales parámetros indicativos de los modificaciones producidas en los suelos. Con respecto a la CIC, CE y textura, no se comprobó que la influencia directa de los HTP provoque cambios en estas propiedades, por lo cual, la hipótesis general no puede ser aceptada y se rechaza su veracidad.

En relación al desempeño y evaluación de la espectroscopia NIR para la identificación y cuantificación de los HTP presentes en las muestras de suelo, los resultados obtenidos en este estudio muestran un desempeñó notablemente aceptable de esta técnica para los fines prácticos propuestos:

- La lectura de los espectros en un rango de 950 a 1650 nm, con registro de la reflectancia a intervalos de longitudes de onda de 6 nm, resultó adecuada para el objetivo de este trabajo, es decir permitió diferenciar SN de SC.
- La predicción resultó menos eficiente a valores bajos de porcentaje de HTP. El procedimiento demostró una mayor precisión del modelo cuando la concentración de HTP fue superior a 1,2 %.
- Se puede afirmar que la espectroscopía NIR de reflectancia difusa junto a los modelos de clasificación y calibración obtenidos podría implementarse para distinguir entre SN y SC, así como para predecir el contenido de HTP con un error menor al 15 %.
- La espectroscopía NIR podría ser un método rápido, económico, ambientalmente amigable y de procesamiento de un gran número de muestras de suelo en menor tiempo, además de ser portable para determinaciones in situ.

Por lo tanto la hipótesis general "la técnica NIRS permite diferenciar suelos con diferentes concentraciones de hidrocarburos y por lo tanto puede utilizarse como método alternativo al análisis cuantitativo convencional" no puede ser rechazada por lo que se acepta su veracidad.

5. ACLARACIÓN FINAL

Cabe destacar que el desarrollo de este trabajo no apunta a detener ni atacar a la industria petrolera, solo busca mostrar los efectos que puede causar la negligencia humana sobre el ambiente, si no se toman los recaudos correspondientes. Pensando en el futuro, si la sociedad avanza, la industrialización y la tecnología deben avanzar con ella, por lo tanto la explotación de los recursos naturales tiene que progresar conjuntamente pero tomando la responsabilidad, seriedad y cuidado que el ambiente y los recursos se merecen.

Los tiempos presentes dejan en evidencia lo insignificantes y frágiles que somos como sociedad, y que de alguna manera el planeta nos está pidiendo un respiro. Por eso es necesario tomar real dimensión que una acción conjunta, por más pequeña que parezca, que resulte perjudicial para el ambiente, sostenida en el tiempo puede tener resultados desastrosos e irremediables en algunos casos.

No me refiero a plantear un cuadro de no explotación, ni mucho menos, sería totalmente ilógico tratar de acompañar a la globalización sin aprovechamiento de nuestros recursos, pero tampoco deseo una explotación a cualquier costo, sin responsabilidad ambiental y sin medir las consecuencias que afrontar con este tipo de prácticas. Por lo tanto resulta muy importante concientizar a la población acerca de una explotación sustentable de nuestros recursos, para ello es necesario de un ente regulador ajeno a la industria, cuyo rol es proteger el patrimonio ambiental, tarea desempeñada actualmente muy satisfactoriamente en nuestra provincia. De manera que las necesidades del presente no comprometan las necesidades de las generaciones futuras.

Creo firmemente que la mejor manera de acompañar el avance y evolución tanto social como industrial, no solo es con tecnología y capacitaciones específicas, sino también con conciencia y responsabilidad.

6. BIBLIOGRAFÍA

Adams RH & F Morales-García. 2008. Concentración Residual de Hidrocarburos en Suelo del Trópico. I: Consideraciones Para la Salud Pública y Protección al Ganado. Interciencia 33: 476-482.

Altinpinar S, D Sorak & HW Siesler. 2013. Near infrared spectroscopic analysis of hydrocarbon contaminants in soil with a hand-held spectrometer. Journal of near infrared spectroscopy, 21: 511–521.

Bouza PJ. 1995. Evolución de pavimentos de desierto y costras superficiales en un sector del Noreste costras superficiales en un sector del Noreste del Chubut: Su relación con las propiedades físico-químicas y micromorfológicas del suelo superficial. Tesis Doctoral en Ciencias Geológicas de la Universidad de Buenos Aires. 206 p.

Cano E, G Casagrande, HA Conti, B Fernández, R Heiva, JC Lea Plaza, D Maldonado Pinedo, HM Martínez, MA Montes & CA Peña Zubiate. 1980. Inventario integrado de los recursos naturales de La Pampa. INTA. Gobierno de La Pampa – UNLPam. 493 pp.

Calmels AP. 1996. Bosquejo geomorfológico de la Provincia de La Pampa. Universidad Nacional de La Pampa. 110 p.

Caravaca F & A Roldán. 2003. Assessing changes in physical and biological properties in a soil contaminated by oil sludge's under semiarid Mediterranean conditions. Geoderma. 117, 53-61.

Castellanos ML, IJ Raimar & JM Torres. 2015. Evaluación de los hidrocarburos totales de petróleo (TPH) sobre suelos urbanos en Maicao, Colombia. Revista Colombiana de Química. vol. 44, núm. 3, pp. 11-17.

Castro JM. 1983. Manual para la recuperación de áreas erosionadas en la Patagonia. INTA, Trelew. 241 p.

Chitty W. 1997. Evaluación, manejo y disposición de desechos de perforación de pozos petroleros. IV Congreso Interamericano sobre el Medio Ambiente. Resúmenes de Conferencias. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela. 145 p.

Chakraborty S, DS Weindorf, CLS Morgan, Y Ge, JM Galbraith, B Li & CS Kahlon. 2010. Rapid identification of oil-contaminated soil using visible near-infrared diffuse reflectance spectroscopy. Journal Environment Qual. 39, 1378-1387.

Cooke RU. 1970. Stone pavements in deserts. Ann. Ass. Atn. Geog. 60: 560.

Cooke RU & A. Warren. 1973. Geomorphology in Deserts. University of California Press. Berkeley and Los Angeles. 394 p.

Coulon F, MJ Whelan, GI Paton, KT Semple, R Villa & SJT Pollard. 2010. Multimedia fate of petroleum hydrocarbons in the soil: oil matrix of constructed biopiles. Chem. 81, 1454–1462.

De la Garza FR, YP Ortiz, BA Macias, C García, C & D Coll. 2008. Actividad biótica del suelo y la contaminación por hidrocarburos. Revista Latinoamericana de Recursos Naturales. 4 (2), 49-54.

Demetriades Shah TH, MD Steven & JA Clarke. 1990. High resolution derivative spectra in remote sensing. Remote Sensing Environment. 33: 55 – 64.

Douglas RK, S Nawar, S Cipullo, MC Alamar, F Coulon & AM Mouazen. 2018a. Evaluation of vis-NIR reflectance spectroscopy sensitivity to weathering for enhanced assessment of oil contaminated soils. Science of the Total Environment. 626, 1108-1120.

Douglas RK, S Nawar, MC Alamar, AM Mouazen & F Coulon. 2018b. Rapid prediction of total petroleum hydrocarbons concentration in contaminated soil using vis-NIR spectroscopy and regression techniques. Science of the Total Environment. 616-617 147-155.

Fan C, S Krishnamurty & CT Chen. 1994. A critical review of analytical approaches for petroleum contaminated soil. In: T.A. O'Shay y K.B. Hoddinott. (Eds.). Analysis of soils contaminated with petroleum constituents. ASTM Publication code number 04-012210-38. Philadelphia, USA. 62 p.

Falconí F. 2004. Los Pasivos de la Industria Petrolera. A propósito del Juicio de la Texaco. En Petróleo y Desarrollo Sostenible en Ecuador: 2. Las Apuestas. Fotaine, G (Ed.) FLACSO, Sede Ecuador Páez N19-26 y Patria, Quito – Ecuador. ISBN: 997867-090-4.

Garbisu C, S Mendarte, A Ibarra Albizu & I Neiker Tecnalia. 2005. Utilización de un NIRS portátil en condiciones de campo. Dpto. Ecosistemas. IKERKETAK INVESTIGACIÓN. Sustrai: revista agropesquera, ISSN 0213-330X, Nº. 89, 2009, pp. 66-67

Givens DI, JL De Boever & ER Deaville. 1997. The principles, practices and some future applications of near infrared spectroscopy for predicting the nutritive value of foods for animals and humans. Nutrition Research Reviews. Cited by 61. Access Volume 10, Issue, pp. 83-114.

Martínez CC. 2013. Implantación de la tecnología NIRS en aplicaciones in-situ como herramienta de apoyo a las decisiones en el sector primario. Trabajo fin de Master. Universidad de Oviedo. España. 123 p.

Martínez DS. 2020. Rehabilitación de los suelos afectados por hidrocarburos mediante el uso de gramíneas en el área de 25 de Mayo – Medanito S.E., La Pampa. Tesina de grado. Universidad Nacional de La Pampa. 39 p.

Martínez V & F López. 2001. Efecto de los hidrocarburos en las propiedades físicas y químicas de un suelo arcilloso. Terra. 19: 9-17.

López Falcón RA. 2002. Degradación del Suelo, causas, procesos, evaluación e investigación. Centro interamericano de desarrollo e investigación ambiental y territorial Universidad de los Andes Mérida, Venezuela. 281 p.

Okparanma RN, F Coulon & AM Mouazen. 2014. Analysis of petroleum-contaminated soils by diffuse reflectance spectroscopy and sequential ultra-Sonic solvent extraction-gas chromatography Environment Pollution. 184, 711-721.

Peralta Cordova L, J Hernandez Guzman & AJ Arias Trinidad. 2015. Efectos citotóxicos de límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos con Zea Mays 1. Educación Ambiental desde la Innovación, la Tranasdisiplinariedad e Interculturalidad. Tópicos Selectos de Educación Ambiental. Veracruz. 36 p.

Plice MJ. 1948. Some effects of crude petroleum on soil fertility. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 14: 413-416.

Rodríguez JC. 2018. Saneamientos de pasivos ambientales, yacimiento de 25 de Mayo – "El Medanito", La Pampa, Argentina. Universidad Nacional de La Pampa.

Sadler R & D Connell. 2003. Analytical methods for determination of total petroleum hydrocarbons in Soil. Proceedings of the fifth national workshop on the assessment of site contamination. National Environmental Protection Council-Environmental Protection & Heritage Council. Adelaide, Australia. 133-150 p.

Salazar Campos Ó. 2015. Determinación del porcentaje de carbono total en suelos mediante espectroscopía de infrarrojo cercano (NIRS). Tesina de grado. Universidad de Costa Rica.

Schlichting E, HP Blume, & K Stahr. 1995. Bodenkundliches Praktikum — Eine Einführung in pedologisches Arbeiten für Ökologen, insbesondere Land- und Forstwirte und für Geowissenschaftler. Blackwell Wissenschafts-Verlag, Berlin, Wien. ISBN 3-8263-3032-0.

Schwille F. 1981. Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water. Society Total Environment. 21, 173-185. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(81)90150-9.

Soil Survey Staff. 1993. Soil Survey Manual. USDA Handbook No. 18, US Government Printing Office, Washington DC.

Soriano A & C. Movia. 1986. Erosión y desertización en Patagonia. Interciencia. 11: 77-83.

Wartini NG, PM Brendan & M Budiman. 2017. Rapid assessment of petroleum-contaminated soils with infrared spectroscopy. Geoderma. 289: 150–160.

Wilson Rodríguez P, P García & A Fajardo. 2016. Aplicaciones de técnicas espectroscópicas para el análisis de suelos. Revista Facultad de Ciencias Básicas. 12 (2): 228-251.

Zabala Perouene AL. 2015. Sedimentología de la formación el sauzal (neógeno) y unidades equivalentes, aflorantes en la zona de 25 de Mayo (La Pampa), Argentina. Tesina de grado. Universidad Nacional de La Pampa. 57 p.

Zamora R. 2011. Utilización de dos calibraciones de NIRS (Espectroscopía de reflectancia en el infrarrojo cercano) para la predicción del contenido de aminoácidos totales y digestibles, en la formulación de dietas para pollo de engorde. Tesis de Maestría académica en Ciencias Agrícolas y Recursos Naturales. Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica. 43 p.

Zamora A, J Ramos & M Arias. 2012. Efecto de la contaminación por hidrocarburos sobre algunas propiedades químicas y microbiológicas de un suelo de sabana. Versión impresa ISSN 1316-3361.